

## KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

### Patent Laid-Open Gazette

(51) IPC Code: G03G 9/13

(11) Publication No.: P1999-0063760

(43) Publication Date: 26 July 1999

(21) Application No.: 10-1998-0702227

(22) Application Date: 26 March 1998

Translation Filing Date: 26, March 1998

(86) International Application No.: PCT/US1996/15548

(86) International Application Date: 27 September 1996

(87) International Publication No.: WO 1997/12285

(87) International Publication Date: 3 April 1997

(81) Designated Countries: EP European Patent: Austria, Belgium, Swiss, Rehitensutain, Germany, The Kingdom of Denmark, Spain, France, The United Kingdom, Greece, Italy, Luxembourg, Monaco, Netherlands, Portugal.  
Local Patent: Islands, Japan

(30) Priority: 8/536856 29 September 1995 US

(71) Applicant: MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY  
Sprake robert wilter

(72) Inventors: Baker, James A.  
(Hudson, WI , US)  
Venkatesan, Jai  
(Woodbury, MN , US)  
Li, Wu-Shyong  
(Woodbury, MN , US)  
Herman, Gay L.  
(Cottage Grove, MN , US)  
Corn, Stewart H.  
(St. Paul, MN , US)

(54) Title of the Invention: Liquid inks using a gel organosol

#### Abstract:

An organosol comprising a high molecular weight (co)polymeric steric stabilizer covalently bonded to an insoluble, high molecular weight thermoplastic (co)polymeric core is described which has the ability to form a three dimensional gel of controlled rigidity. The gel provides improved liquid ink or liquid electrophotographic/electrographic toner

compositions by increasing sedimentation stability of the colorant, without compromising print quality or ink transfer performance. The gel is formed by manipulating the solubility parameter difference between the stabilizer and the solvent to achieve optimum performance of the dispersion.

특1999-0063760

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
G06G 9/13

(11) 공개번호 특1999-0063760  
(43) 공개일자 1999년07월26일

(21) 출원번호	10-1998-0702227	(87) 국제공개번호	WO 1997/12285
(22) 출원일자	1998년03월26일	(87) 국제공개일자	1997년04월03일
번역문제출일자	1998년03월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/15548		
(86) 국제출원출원일자	1996년09월27일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 일본		
(30) 우선권주장	8/536856 1995년09월29일 미국 (US)		
(71) 출원인	미네소타마이닝 앤드 매뉴팩처링 캠페니	스프레이그 로버트 월터	
(72) 발명자	마함중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 제임스 에이. 베미커 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427 자이 벤카테산 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427 우송 리 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427 게이 엘. 헤르만 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427 스튜어트 에이치. 코른 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427		
(74) 대리인	김성택, 이상섭		

심사청구 : 없음

(54) 겔 용가노졸을 이용한 액상 잉크

요약

본 발명은 불용성인 고분자량 열가소성 (공)중합체 코어에/공유 결합되어 조절된 강도의 삼차원적 겔을 형성시킬 수 있는 능력을 갖는 고분자량 (공)중합체 입체적 안정화제를 함유하는 겔 용가노졸을 제공하는 데 있다. 상기 겔은 인쇄 특성 또는 잉크 전송 성능을 손상시키지 않고, 착색제의 침전 안정성을 증가시킴으로써 개선된 액상 잉크 또는 액상 일렉트로포토그래픽/일렉트로그래픽 토너 조성물을 제공한다. 상기 겔은 안정화제와 용매 간의 용해도 인자 차를 조절하여 분산액의 최대 분산능을 달성시킴으로써 제조한다.

발명서

기술분야

본 발명은 액상 잉크 조성물, 특히 겔 용가노졸(gel organosol)에 분산된 안료에 관한 것으로서, 잉크 트랜스퍼, 이오노그래픽(ionographic), 일렉트로그래픽 및 일렉트로포토그래픽 인쇄 방법에 사용하는 개선된 잉크 조성물 및 액상 토너를 제공한다.

배경기술

액상 잉크는 다양한 인쇄 방법, 예를 들면 오프셋, 인탈리오(intaglio), 로토그래비(rotogravure), 잉크젯 및 일렉트로포토그래픽 인쇄 방법에서 광범위하게 사용하고 있다. 액상 잉크에 사용되는 안료 분산액의 바람직한 여러 특성들은, 최종적인 잉크 제제가 실질적으로 상이할 수 있다고 할지라도, 각각의 방법에 대하여 동일하다. 예를 들면, 보관 및 전단 조건하에서 안료 분산액의 안정성은 액상 잉크의 최종적인 용도에 상관없이 중요하게 고려해야 할 점이다. 해당 기술 분야에서는 다양한 인쇄 방법에서 보다 양호한 효율 및 폐기물 감소를 가져오는 잉크 제제의 보다 향상된 가요성을 제공하는 보다 안정한 안료 분산액을 지속적으로 찾고 있다.

사진 복사기, 레이저 프린터, 팩시밀리기 등과 같은 장치를 포함하는 일렉트로포토그래픽 용도에 있어서, 액상 잉크는 액상 토너 또는 현상제로서 언급되고 있다. 일반적으로, 일렉트로포토그래픽 방법은 이미지 방식 패턴으로 광전도체를 방사광에 노출시킴으로써 충전된 광전도체 상에 잠복 정전 이미지(latent electrostatic image)를 형성시키는 단계, 광전도체를 액상 현상제와 접촉시킴으로써 상기 이미지를 현상하는 단계, 및 상기 이미지를 수송기로 최종 전송하는 단계를 포함한다. 최종 전송 단계는 중간 전송 부재를 통하여 직접 또는 간접적으로 수행할 수 있다. 현상된 이미지는 보통 열 및/또는 압력을 가하여 이미지를 수송기에 영구적으로 용착시킨다.

일렉트로그래픽 인쇄, 특히 일렉트로포토그래픽 인쇄의 분야에 있어서, 다양한 액상 및 고체상 현상 조성물은 잠복 정전 이미지를 현상시키는데 사용되고 있다. 고체상 토너 조성물은 다수의 단점들로 인하여 큰 관심을 받고 있다. 예를 들면, 고체상 토너는 잠복 이미지 현상 및 전송 공정 중에 조절하기 어려운 것으로 알려져 있다. 왜냐하면, 이것은 프린터 장치내에서 토너의 산발을 유도하여 과량의 먼지와 프린터 부품의 마모성 소모를 야기시킬 수 있기 때문이다. 또한, 일부 고체상 토너 조성물은 상응된 온도에서 용착시킴으로써 정착되어야 하는데, 이것은 많은 에너지를 필요로 하고 현상된 잠복 이미지를 전송 받을 수 있는 수송기 재료의 선택을 제한할 수 있다. 게다가, 고체상 토너는 정전기적으로 충전되어야 하는데, 이것은 인쇄 방법을 주위 대기의 온도와 습도에 매우 민감하게 하고 전하 균형에 기인한 인쇄 지체를 야기시킬 수 있다. 토너의 제한된 입자의 크기는 고체상 토너의 또다른 단점이다. 입자 크기가 작다면, 고체상 토너는 공기중에 날라 다닐으로써 입자의 호흡에 기인한 잠재적 건강 위험을 야기시킬 수 있다. 반대로, 입자의 크기가 보다 크다면, 해상도가 높은 이미지를 얻기 어렵다.

고체상 토너 조성물의 사용에 따른 많은 단점들은 액상 현상제 또는 토너를 사용함으로써 해결하고 있다. 예를 들면, 액상 토너는 해상도가 보다 높은 이미지를 형성하는 고체상 토너보다 작은 입자를 함유한다. 또한, 액상 토너는 정전기적으로 충전되지 않음으로써, 주위 대기 온도와 습도의 변화에 훨씬 덜 민감하다. 이 액상 현상제내 토너 입자는 유체 상내에 함유되어 있기 때문에, 토너 산발 및 먼지 축적은 프린터 내에서 일어나지 않는다. 게다가, 액상 매트릭스내에 함유되어 있는 입자는 공기중에 날라 다니지 않기 때문에 입자의 호흡에 기인한 건강 위험을 제거할 수 있다.

전형적으로, 액상 토너는 착색제와 중합체 결합제로 구성된 토너 입자로서 알려져 있는 충전된 입자를 분산액에 대한 담체로서 작용하는 전기 절연 액체를 함유한다. 전하 조정제는 토너 입자상의 극성 및 전하 균형을 조정하도록 액상 현상액의 한 성분으로서 함유되는 경우가 있다. 액상 토너는 편리하게 2가지 주요 부류로 구분할 수 있는데, 이 2가지 부류는 통상적인 액상 토너와 올가노졸 토너로서 언급될 것이다.

매우 유용한 것으로는 중합체 결합제로서 자가 안정한(self-stable) 올가노졸을 중합체 결합제로서 사용하여 현상된 잠복 이미지의 자가 정착성을 향상시킨 액상 토너의 부류가 있다. 미국 특허 제 3,753,760호; 제 3,900,412호; 제 3,991,226호; 4,476,210호; 제 4,789,616호; 4,728,983호; 제 4,925,766호; 제 4,946,753호 및 제 4,988,602호에서는 이러한 유형의 올가노졸의 조성 및 용도를 개시하고 있다. 자가 안정한 올가노졸은 저전도성 탄화수소 용매중의 비수성 분산 중합체에 의하여 보통 합성되는 중합체 결합제의 콜로이드성(0.1-1.0  $\mu\text{m}$ 의 직경) 입자이다. 이러한 올가노졸 입자는 물리적으로 흡착되거나 화학적으로 그래프트화된 용해성 중합체를 사용함으로써 용집에 대하여 입체적으로 안정하다. 이러한 입체적 안정화 메커니즘에 대한 상세한 내용은 문헌[D.H., Napper 저, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, 뉴욕 소재, 뉴욕, 1983]에 제공되어 있다. 자가 안정한 올가노졸의 합성을 달성하기 위한 절차는 당업자들에게 공지되어 있는 바, 문헌[*Dispersion Polymerization in Organic Media*, K.E.J. Barrett 저, John Wiley, 뉴욕 소재, 뉴욕, 1975]에 기재되어 있다. 입자의 용매화가 분산액 제조에 중요하다는 것은 일반적으로 인지되어 있지만, 선행 참고 문헌에서는 안정한 분산액 제조시 질 이용을 전혀 개시하고 있지 않다.

가장 일반적으로 사용되는 비수성 분산액 중합 방법은, 탄화수소 매질에 용해성인 1종 이상의 에틸렌계 불포화(전형적으로 아크릴) 단량체가 예비 제조된 양극성 중합체의 존재하에서 중합될 때 수행하는 자유 라디칼 중합이다. 이 예비 제조된 양극성 중합체는 보통 안정화제로서 언급되며, 2개의 뚜렷한 반복 단위, 즉 탄화수소 매질에 거의 불용성인 단위와 자발적 용해성인 단위로 이루어져 있다. 중합이 계속되어 임계 분자량(critical molecular weight)에 상응하는 단량체의 부분 전환점(fractional conversion)에 이르렀을 때, 한계 용해도가 초과되어 중합체는 코어 입자를 형성하면서 용액으로부터 침전한다. 이어서, 양극성 중합체가 상기 코어상에 흡착되거나 공유 결합됨으로써, 상기 코어는 불연속 입자로서 계속해서 성장한다. 이 입자는 단량체가 소모될 때까지 계속해서 성장한다; 즉 부착된 양극성 중합체 '겔'은 용집에 관해서 성장 하고 있는 코어 입자를 입체적으로 안정화시키는 역할을 한다. 이 형성된 코어/겔 중합체 입자는 크기(직경)의 범위가 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ 인 뚜렷한 구상 입자로 이루어져 있는 자가 안정한 비수성 콜로이드 분산액(올가노졸)을 함유한다.

이어서, 상기 형성된 올가노졸은, 착색제(안료)와 전하 조정제(charge director)를 간단히 혼합시키고, 후속적으로 해당 기술 분야에 알려져 있는 고전단 균질화, 볼-밀링, 마트리터(attritor) 밀링, 고에너지 비드(샷드) 밀링 또는 기타 수단을 사용하여 분산액중 입자 크기를 감소를 달성시킴으로써 액상 토너로 전환시킬 수 있다. 밀링 작업중 분산액에 공급되는 기계적 에너지는 용집된 안료 입자를 본래 입자(0.05-1.0  $\mu\text{m}$ 의 직경)로 분쇄하고, 올가노졸을 파편으로 잘게 파지하여 새롭게 형성된 안료 표면에 부착시키는 역할을 함으로써, 용집에 관해서 안료 입자를 입체적으로 안정화시키는 역할을 한다. 전하 조정제는 물리 화학적으로 안료, 올가노졸 또는 양 표면에 흡착될 수 있다. 그 결과, 입자 크기 범위가 0.1-2.0  $\mu\text{m}$ 인 입체적으로 안정화되고 충전된 비수성 안료 분산액은 전형적으로 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ 인 토너 입자 직경을 갖는다. 이러한 입체적으로 안정화된 분산액은 해상도가 높은 인쇄에 사용하는 것이 매우 적합하다.

급속한 자가 정착은 인쇄 결점(예를 들면, 번짐 또는 트레일링-에지 테일링) 및 고속력 인쇄에 있어서 불완전한 전송을 피하기 위하여 액상 토너 성능에 요구되는 중요한 필요 조건이다. 이러한 유형의 결점 및 필름 형성 조성물을 사용한 이를 결점 방지 방법에 대한 내용은 미국 특허 제 5,302,483호; 제 5,061,583호; 및 제 4,925,766호에 개시되어 있다.

액상 토너를 제조할 때 중요하게 고려해야 할 또다른 사항은 최종 수송기상의 이미지 점성이다. 이미지가 잔류 점성을 갖는다면, 그러한 이미지는 다른 표면과 접촉할 때, 부풀려지거나 찢어 떨어져 나갈 수

있다. 특히, 이것은 인쇄된 시이트를 적용시켜 놓을 때 생기는 문제점이다. 이미지가 정착성을 지니면, 이러한 이미지는 인쇄된 시이트의 측면에 전승될 수 있다. 이러한 문제점을 처리하기 위해서, 보통 필름 적용을 또는 보호층을 이미지의 표면 위로 배치한다. 이것은 보호층을 부착시키기 위해서 재료에 대한 추가 비용 및 추가 공정 단계를 부가한다.

또한, 해당 기술 분야에 알려진 바에 의하면, 필름 형성 액상 토너는 일반적으로 우수한 응집 안정성을 나타내는 자가 안정한 용가노졸을 사용하여 제조한다. 그러나, 이러한 잉크의 침전 안정성은 불량하다. 일단 용가노졸 잉크의 성분들을 침전시키면, 이들 성분들은 전혀 불가능하지는 않다고 할지라도 일반적으로 본래의 미침전된 잉크와 동일한 분산도로 재분산되기 어렵다. 이러한 상태는 자가 안정한 용가노졸 잉크가 아주 조밀하게 팩킹되어 팽창성 침전물로 침전되고, 비가역성 필름 형성이, 침전물에서 용가노졸의 부피 분율이 필름 형성에 필요한 임계 부피 분율을 초과(일반적으로 70 부피% 이상인 용가노졸)할 때, 이러한 침전물에서 일어날 수 있기 때문이다. 그러므로, 액상 잉크 조성물은 이러한 용가노졸 잉크의 불량한 침전 및 재분산 작용을 극복시킬 필요가 있다.

2가지 성분 겔/매트릭스 시스템을 사용하여 개선된 보관 및 열 안정성을 갖는 액상 현상제를 제공하고자 하는 시도가 있어 왔다. 미국 특허 제 4,374,918호; 제 4,363,863호; 제 4,306,009호; 영국 특허 제 2,066,493호; 및 영국 특허 제 2,065,320호에서는 담체 용매에서 한계 용해도를 갖는 중합체를 함유한 액상 현상제를 개시하고 있다. 안정한 겔과 라텍스(또는 겔라텍스)는 분산제 또는 정착제로서 사용된다. 겔과 라텍스는 잉크 제제에서 분리된 상태로 비공유 결합되어 있는 물질이다. 이 분리된 상태의 물질은 인쇄가 계속되는 동안 2개의 성분 중 하나를 선택적으로 소도시킴으로써 인쇄의 질에 악영향을 끼칠 수 있는 응집 안정성에 악영향을 미칠 수 있다. 또한, 이 분리된 상태의 성분들은 겔을 안정화시킬 경우 폭넓은 분자량 분포를 형성시킬 수 있고, 토너 전하 특성에 악영향을 끼칠 수 있다. 더구나, 이 분리된 상태의 물질들은 고 자유 상 전도도(high free phase conductivity)를 유도할 수 있다.

또한, 안료를 밀도가 현저하게 낮은 염료로 대체함으로써 착색된 액상 토너의 불량한 침전 안정성을 극복하고자 하는 시도가 있어 왔다. 미국 특허 제 4,816,370호에서는 착색되고 응집된 열가역성 용가노졸을 사용한 액상 현상제를 개시하고 있다. 사용된 착색제는 안료라기 보다는 오히려 염료이다. 해당 기술 분야에 이미 알려진 바에 의하면, 염료는 광에 보다 덜 안정하고, 이동하거나 승화하는 경향이 있다. 염료는 고유한 이점, 예를 들면 색의 투명성 및 열가소성 결합제의 특성에 보다 적은 방해성을 가지고 있지만, 이들의 불량한 광 안정성은 때때로 이러한 이점들을 압도한다.

현재까지, 어느 누구도 착색된 잉크, 구체적으로 액상 토너에서의 침전 문제점을 충분히 다루고 있지 않다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 개요

본 발명은 담체 액상(액상 분산제 또는 용매)과, 평균 분자량이 50,000 달톤이고, 다분산도가 15 이하이며, 담체 액상에서 불용성인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 (공)중합체 입체적 안정화제를 함유하는 안정한 재분산성 겔 용가노졸 분산액을 제공한다. 상기 겔 용가노졸은 입체적 안정화제 대 열가소성 (공)중합체 코어의 중량 비가 1/1 내지 1/15인 것을 특징으로 한다. 상기 입체적 안정화제는 중합성 유기 화합물 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물과 담체 액상 간의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차(absolute Hildebrand solubility parameter difference)가 2.3 내지 3.0MPa<sup>1/2</sup>인 중합성 유기 화합물 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물을 함유한다. 재분산성 액상 칼라 잉크는 착색제 또는 착색제 혼합물을 겔 용가노졸 분산액에 첨가함으로써 제조할 수 있다. 일부 응용에 있어서, 열가소성 코어의 유리 전이 온도는 25 내지 -10°C인 것이 유리할 수 있다.

본 발명의 바람직한 한 실시태양에 있어서는, 카우리-부탄올 값이 30 이하인 담체 액상; 광학 착색제 및/또는 시각 강화 첨가제; 전하 조정제; 및 겔 용가노졸을 함유하는 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너를 제공하는데, 상기 겔 용가노졸은 담체 액상에 불용성이고 유리 전이 온도가 25 내지 -10°C인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 분자량이 50,000 내지 750,000 Da(달톤; Daltons)이고, 다분산도가 15 이하인 상기 (공)중합체 입체적 안정화제를 함유한다. 이미지징 방법에 있어서 라이트 헤드(write head) 또는 스타일러스(stylus)를 사용하는 일렉트로그래픽 또는 일렉트로스테틱 응용의 경우, 유리 전이 온도는 이미지 번짐과 라이트 헤드의 스크래핑(scraping)에 기인한 접착성의 손실을 피하기 위해서 15 내지 55°C인 것이 바람직하다(보다 바람직하게는 25 내지 45°C 임). 또한, 겔 용가노졸은 입체적 안정화제 대 열가소성 중합체 코어의 중량비가 1/1 내지 1/15인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 입체적 안정화제는 중합성 유기 화합물 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물과 담체 액상 간의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차가 2.3 내지 3.0MPa<sup>1/2</sup>, 보다 바람직하게는 2.5 내지 3.0MPa<sup>1/2</sup>, 및 가장 바람직하게는 2.6 내지 3.0MPa<sup>1/2</sup>인 중합성 유기 화합물 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물을 함유한다. 겔 용가노졸 대 착색제의 중량비는, 수용기상에 이미지 번짐과 얼룩짐을 감소시키거나 제거하기 위하여 일렉트로스테틱 인쇄용 액상 토너에 사용될 경우, 0.5/1 내지 8/1인 것이 바람직하다(보다 바람직하게는 0.5/1 내지 6/1이고, 가장 바람직하게는 1/1 내지 3/1임).

본 발명의 또 다른 실시태양에 있어서는 상술한 일렉트로포토그래픽 액상 칼라 토너를 사용하여 수용기상에 이미지를 형성시키는 방법을 제공하고 있다. 이 방법은 (a) 광수용성 부재의 표면에 정전 전하를 가진 광수용성 부재를 제공하는 단계; (b) 상기 표면을 방사원에 노출시켜서 표면 일부를 방전시킴으로써 잠복 이미지를 생성시키는 단계; (c) 상술한 일렉트로포토그래픽 액상 칼라 토너를 광수용성 부재의 표면에 있는 잠복 이미지에 가하여 색조 이미지를 형성시키는 단계; (d) 선택적으로 상기 색조 이미지를 전송 매체(transfer media)에 전송시켜서, 상기 색조 이미지를 최종 수용기에 전송시키는 단계를 포함한다. 이 최종 수용기는 코팅되거나 코팅되지 않은 필름 및 코팅되거나 코팅되지 않은 페이퍼를 포함한다.

또한, 본 발명의 또 다른 실시태양에 있어서는 상술한 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너를 사용하여 수용기상에 이미지를 형성시키는 방법을 제공한다. 이 방법은 (a) 유전체 부재를 제공하는 단계; (b) 유전체 부

재의 표면상에 이미지방색 패턴으로 정전 전하를 가하여 장벽 이미지를 생성시키는 단계; (c) 전술한 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너를 유전체 부재의 표면상에 있는 장벽 이미지에 가하여 색조 이미지를 형성시키고, 선택적으로 색조 이미지를 수용기에 전송시키는 단계를 포함한다. 상기 유전체 부재는 최종적인 수용기일 수 있고, 또한 상기 이미지는 유전체 부재와 상이한 수용기에 전송될 수 있다.

또한, 본 발명의 다른 실시태양에 있어서는 고 함량의 고히분을 지닌 액상 칼라 잉크를 제조하는 방법을 제공하고 있다. 이 방법은 (a) 담체 액상중의 겔 용가노졸의 분산액(전술함)을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 1종 이상의 착색제를 첨가하는 단계; (c) 담체 액상의 일부를 상기 분산액으로부터 상분리시키는 단계; 및 (d) 상기 분산액으로부터 담체 액상의 일부를 제거하여 농축된 칼라 분산액을 형성시키는 단계를 포함한다. 또한, 전하 조정제는 착색제와 함께 첨가하여 농축된 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너를 형성시킬 수 있다.

또한, 본 발명은 고 함량 고히분액의 액상 칼라 잉크를 제조하기 위한 대안적인 방법을 제공하고 있는데, 이 방법은 (a) 담체 액상중의 겔 용가노졸의 분산액(전술함)을 제조하는 단계; (b) 담체 액상 일부를 상기 분산액으로부터 상분리시키는 단계; (c) 상기 분산액으로부터 담체 액상 일부를 제거하여 농축된 분산액을 형성시키는 단계; 및 (d) 상기 농축된 분산액에 1종 이상의 착색제를 첨가하여 칼라 농축액을 형성시키는 단계를 포함한다. 또한, 전하 조정제는 착색제와 함께 첨가하여 농축된 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너를 형성시킬 수 있다.

본 발명의 겔 용가노졸은 매우 유용한데, 그 이유는 용가노졸이 조절된 강도의 3차원적 겔을 형성함으로써 용가노졸 또는 용가노졸을 함유하는 잉크 조성물을 전단 변형시키거나 가열시켜서 유체 상태로 가역적으로 변형시킬 수 있기 때문이다. 상기 겔은 인쇄 특성 또는 잉크 전송 성능을 손상시키지 않고, 액상 잉크에 유용한 특성, 특히 착색제의 개선된 침전 안정성을 부여한다. 또한, 상기 겔로 제한된 잉크는 침전 시 개선된 재분산 특성을 나타내며, 비겔화된 용가노졸 잉크에 의해 형성된 것과 같은 팽창성 침전물을 형성하지 않는다. 겔 잉크의 이러한 특성들은 고 함량의 고히분을 지닌 잉크 농축액(고형분 함량이 2 중량% 이상, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상임)의 제조 및 그 이용을 용이하게 함으로써, 주어진 잉크의 부피당으로 인쇄되는 페이지 또는 이미지의 수를 증가시킨다.

본 발명의 액상 잉크는 일렉트로포토그래픽 사무용 인쇄에 대하여 설명하고 있지만, 이러한 액상 토너는 그 이용에 제한을 받지 않고, 고속력 인쇄 프레스, 사진 복사 장치, 마이크로필름 복사기, 팩시밀리 인쇄, 잉크 젯 프린터, 기록 장치 기기 등에 사용할 수 있다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 착색제와, 카우리 부탄올(KB) 값이 30 이하인 임의의 액상 또는 액상 혼합물에 분산되어 있는 겔 용가노졸을 함유하는 액상 잉크 조성물을 제공한다. 이 액상 잉크 조성물은 침전에 저항력이 있고, 급속한 자가 정착을 할 수 있기 때문에, 일렉트로포토그래픽, 이오노그래픽 또는 일렉트로스테틱 이미징 및 종래의 인쇄 방법에 매우 유용하다.

본 명세서에서 사용되고 있는 바와 같이,

'카우리 부탄올'이라는 용어는 ASTM 시험 방법 D1133-54T를 의미한다. 이 카우리 부탄올 값(KB)은 첨가된 탄화수소 화석액에 대한 1-부탄올중의 카우리 수치 표준 용액의 허용치(tolerance)를 측정함으로써, 표준 카우리 1-부탄올 용액 20g에 첨가될 때, 임의의 정의된 탁도를 생성시키는데 요구되는 용매를 25°C에서 부피 mL로서 측정한다. 표준 값은 톨루엔인 경우 KB가 1050이고, 톨루엔 25 부피%와 헵탄 75 부피%의 혼합물인 경우 KB가 400이다. 탄화수소에 대한 힐드브랜드 용해도 인자와 KB 값 사이에는 대략 선형 관계가 있다: 힐드브랜드 용해도 인자(MPa<sup>1/2</sup>) = 2.0455[6.3+0.03KB(mL)].

'겔'이라는 용어는 유기 용매와 중합체 망상 구조의 혼합물을 의미하는데, 상기 중합체 망상 구조는 수소 결합 또는 대등한 강도를 가진 다른 비화학적 결합을 통해 중합체 사슬을 물리적으로 응집시킴으로써 형성된다. 겔은 분산된 상 요소들 간의 인력 상호 작용이 매우 강해서 전체체가 단단한 망상 구조물로 성장하고, 작은 스트레스트하에서도 탄성있게 행동하는 분산액이다.

'힐드브랜드 용해도 인자'라는 용어는 임의 물질의 응집 에너지 밀도의 제곱근으로 표시하는 용해도 인자를 의미하며, 그 단위는 (압력)<sup>1/2</sup> = (ΔH-RT)<sup>1/2</sup> / V<sup>1/2</sup>인데, ΔH는 물질의 몰 증발 엔탈피이고, R은 일반 기체 상수이고, T는 용액 온도이며, V는 용매의 몰부피이다. 문헌[A. F.M., Barton 저, Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton 소재, 플로리다, 1991]에서는 용매에 대한 힐드브랜드 용해도 인자; 문헌[Polymer Handbook, 3rd Ed., J.Brandrup & E.H.Immergut 공저, John Wiley, 뉴욕 소재, pp 519-557(1989)]에서는 단량체 또는 대표적인 중합체에 대한 힐드브랜드 용해도 인자; 및 문헌[A. F.M., Barton 저, Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton 소재, 플로리다, 1990]에서는 구입 가능한 많은 중합체에 대한 힐드브랜드 용해도 인자가 표로 작성되어 있다.

'(공)중합체[(Co)polymer 또는 (co)polymeric]'라는 용어는 단독 중합체뿐만 아니라 2종 이상의 단량체 화합물의 중합에 의한 중합체를 의미한다.

본 발명의 중합체 겔은 불용성인, 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 용해성 또는 약간의 불용성인 고분자량 (공)중합체 입체적 안정화제로 이루어진 양극성 공중합체 겔(또는 용가노졸로 공지되어 있음)이다. 상기 공유 결합되어 있는(또는 그라프트화 되어 있는) 입체적 안정화제는 (공)중합체가 분산제의 초기 상 분리점에 근접하도록 조절한다. 형성된 그라프트 안정화제는 겔 용가노졸이 형성될 때, 불용성 코어에 공유 결합될 때까지 유동이 자유롭고 용이하게 다룰 수 있는 용액으로 계속 유지된다.

또한, 응집에 관한 분산된 토너 입자의 우수한 안정성은, 1종 이상의 중합체 또는 공중합체(안정화제로 표기됨)가 담체 액상에 의하여 용해되는 분자량 500 이상인 1종 이상의 올리고머 또는 중합체 성분을 함유하는 양극성 물질일 때 얻을 수 있다. 바꾸어 말하자면, 선택된 안정화제가 독립적인 분자로 존재한다면, 상기 선택된 안정화제는 담체 액상에서 일부 제한적인 용해도를 갖을 것이다.

주어진 용매에서 임의 물질의 용해도는 용매에 대한 용질의 힐드브랜드 용해도 인자에서의 절대 차로부터 예상할 수 있다. 이 용질은 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차가 약  $1.5\text{MPa}^{1/2}$  이하일 때, 진용액 또는 높은 용매화된 상태에서 존재할 것이다. 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차가 약  $3.0\text{MPa}^{1/2}$  일 때, 용질은 분산제로부터 상분리되어 비유동성이고 비결합된 질량의 고형분을 형성할 것이다. 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차가  $1.5\text{MPa}^{1/2}$  내지  $3.0\text{MPa}^{1/2}$  인 용질들은 약하게 용매화되거나 약간의 불용성일 수 있다고 고려된다.

본 발명에서 밝혀진 바에 의하면, 용매에 대한 그래프트 안정화제의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차는 자가 안정한 올가노폴을 생성하도록 조절할 수 있는데, 상기 자가 안정한 올가노폴은 잉크 조성물에 사용될 때, 안료 침전을 억제하거나 저지하는데 적합한 물리적 또는 열적 비가역성 겔을 급속하게 형성시키는 추가 이점을 가지고 있다.

겔의 강도(이로 인한 잉크의 침전 저항성)는 그래프트 안정화제의 힐드브랜드 용해도 인자가 분산제의 용해도 인자와 상이할 정도의 크기로 조정함으로써, 조절할 수 있다. 보다 큰 겔 강도(보다 큰 침전 저항성)는 그래프트 안정화제와 분산제 간의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차를 증가시킴으로써 얻어진다. 겔 강도는 중합성 유기 화합물 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물을 그래프트 안정화제에 선택적으로 사용함으로써 조절할 수 있는데, 상기 그래프트 안정화제는 용해도 인자가 분산제의 용해도 인자 보다 약간 작고, 동일하거나 약간 크지만, 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차  $2.3$  내지  $3.0\text{MPa}^{1/2}$  를 생성시킨다. 일부 실예에 있어서, 힐드브랜드 용해도 절대 차가  $2.5$  이하일 때, 잉크에 침전 저항성을 부여하는데 제한된 성능을 갖는 약하거나 초기의 겔을 형성할 수 있기 때문에, 탄화수소 용매중에서 용해도 인자 차는 보다 바람직하게는  $2.5$  내지  $3.0\text{MPa}^{1/2}$ , 가장 바람직하게는  $2.6$  내지  $3.0\text{MPa}^{1/2}$  이다. 이러한 선택된 중합성 유기 화합물 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물은 그래프트 안정화제 중합체의  $80\%$  이상, 보다 바람직하게는  $90\%$  중량% 이상, 가장 바람직하게는  $92\%$  중량% 이상의 양으로 존재한다. 겔의 강도는 그래프트 안정화제와 분산제 간의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차의 크기에 직접 관계한다. 그러나, 절대 차의 범위는 용매의 극성에 따라 다양할 수 있다. 용매의 극성에서 약간의 증가는 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차를 보다 작게 할 수 있다. 탄화수소 용매에 보다 극성인 용매를 소량 첨가함으로써, 겔 형성의 보다 낮은 시발점은 실시예의 표 30에 기재된 실시예 36에 의해 증거된 바와 같이, 약  $2.3\text{MPa}^{1/2}$  까지 낮게 할 수 있다.

또한, 액상 분산제의 효과적인 힐드브랜드 용해도 인자는, 예를 들면 적절한 힐드브랜드 용해도 인자를 갖는 분산제를 선택하거나 또는  $2.6$  내지  $3.0\text{MPa}^{1/2}$  의 범주내에 있는 그래프트 안정화제와 액상 분산제 간의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차를 얻기 위하여 적당한 비율로 용매를 혼합시킴으로써 조절할 수 있다.

당업자들이 인지하고 있는 바에 의하면, 공중합체에 대한 힐드브랜드 용해도 인자는, 문헌[A. F.M., Barton 저, *Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters*, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton 소재, 플로리다, p 12(1991)]에서 2원 공중합체에 대하여 기술하고 있는 바와 같이, 공중합체를 구성하는 각각 단량체에 대한 각각의 힐드브랜드 용해도 인자의 부피 중량 분율을 사용하여 계산할 수 있다. 또한, 알려진 바에 의하면, 중합체 물질에 대한 힐드브랜드 용해도 인자의 크기는 상기 문헌(Barton 저, pp 446-448)에서 지정한 바와 같이, 중합체의 분자량에 따라 약간 좌우된다. 따라서, 주어진 중합체의 바람직한 분자량 범위가 존재할 것이고, 겔 강도는 그래프트 안정화제의 분자량을 조정함으로써 추가로 조절할 수 있다(분자량이 크면, 클수록 겔의 강도가 더욱더 크다). 개시제 농도, 온도 및 총 반응물 농도의 변수를 비롯한 그래프트 안정화제의 분자량을 조절하는 방법들은 당업자들에게 알려져 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

배튼(Barton)에 의하면, 중합체 물질에 대한 힐드브랜드 용해도 인자는 분산제 액상의 온도에 따라 약간 좌우된다. 따라서, 겔 강도는 사용하는 액상 잉크의 온도를 조정함으로써 조절할 수도 있다.

중합체의 분자량 및 온도를 기준으로 하여 힐드브랜드 용해도 인자의 의존도를 살펴 볼 때, 본 발명자에 의하여 밝혀진 바에 의하면, 그래프트 안정화제 전구체를 구성하는 중합성 유기 화합물에 대한 힐드브랜드 용해도 인자의 값이라는 견지에서 본 발명을 정의하는 것이 가장 편리하였다. 이러한 중합성 유기 화합물은 올리고머, 거대분자 단량체 등을 포함하지만, 이에 국한 되는 것은 아니다. 당업자들에게 인지된 바에 의하면, 공중합체에 대한 힐드브랜드 용해도 인자는, 문헌[Barton, A. F.M. 저, *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boca Raton 소재, 플로리다, p 12, 1990]에서 2원 공중합체에 대하여 기술하고 있는 바와 같이, 공중합체를 구성하는 각 단량체에 대한 각각의 힐드브랜드 용해도 인자의 부피 중량 분율을 사용하여 계산할 수 있다.

유사하게, 임의의 혼합물에 대한 힐드브랜드 용해도 인자는 혼합물의 각각의 성분에 대한 각각의 힐드브랜드 용해도 인자의 부피 중량 분율을 사용하여 계산할 수 있다. 따라서, 용매 또는 중합성 유기 화합물의 혼합물에 대한 힐드브랜드 용해도 인자는 용매 혼합물을 구성하는 각각의 화학적 화합물에 대한 각각의 힐드브랜드 용해도 인자의 부피 중량 분율을 사용하여 계산할 수 있다.

또한, 본 발명자들은 피. 제이. 스몰(P.J., Small)가 문헌[*Polymer Handbook*, 3rd Ed., J.Brandrup & E.H.Immergut 공저, John Wiley, 뉴욕 소재, (1989)]의 7장 525 페이지 표 2.20에 기재된 스몰스(Small's) 집단 기여 값을 이용하여 저널[P.J., Small 저, *J. Appl. Chem.*, 3, 71(1953)]를 통해 연구 발표한 집단 기여 방법(group contribution method)을 사용하여 얻은 단량체와 용매의 이론치 힐드브랜드 용해도 인자라는 용어로 본 발명을 정의하였다. 본 발명자들은 이러한 방법을 선택하여 본 발명을 정의함으로써 상이한 실험적 방법에 의하여 얻은 용해도 인자 값을 사용해서 야기될 수 있는 모호성을 피하도록 하였다. 게다가, 스몰스 집단 기여 값은 중발 엔탈피의 측정치로부터 유도된 데이터와 일치하는 용해도 인자를 생성시킴으로써, 힐드브랜드 용해도 인자에 대한 정의 표현과 완전히 일치시킬 수 있을 것이다. 중합체에 대한 중발 열을 실제적으로 측정하지 않기 때문에, 단량체는 적당한 대체물인 것이다.

표 1a 및 표 1b에서는 일렉트로포토그래픽 토너에 보통 사용되는 일부 용매에 대한 힐드브랜드 용해도 인자와, 올가노졸을 합성할 때 보통 사용되는 일부 단량체에 대한 힐드브랜드 용해도 인자 및 유리 전이 온도를 기재하였다.

[표 1a]

25°C에서 용매에 대한 힐드브랜드 용해도 인자

용매	ASTM 방법 D 1133-54T에 의한 카우리 부탄올 값 (mL)	힐드브랜드 용해도 인자 ( $\text{MPa}^{-1/2}$ )
노파(Norpar, 상품명) 15	18	13.99
노파(상품명) 13	22	14.24
노파(상품명) 12	23	14.30
노파(상품명) V	25	14.42
노파(상품명) 6	28	14.60
노파(상품명) D80	28	14.60

출처: 문헌[Polymer Handbook, 3rd Ed., J.Brandrup & E.H.Immergut 공저, John Wiley, 뉴욕 소재, p. VII/522(1989)]의 방정식 31로부터 계산함.

[표 1b]

25°C에서 단량체에 대한 힐드브랜드 용해도 인자 값 및 유리 전이 온도

단량체	힐드브랜드 용해도 인자( $\text{MPa}^{-1/2}$ )	유리 전이 온도(°C)
n-옥타데실 메타크릴레이트	16.77	-100
n-옥타데실 아크릴레이트	16.82	-55
라우릴 메타크릴레이트	16.84	-65
라우릴 아크릴레이트	16.95	-30
2-에틸헥실 메타크릴레이트	16.97	-10
2-에틸헥실 아크릴레이트	17.03	-55
n-헥실 메타크릴레이트	17.13	-5
t-부틸 메타크릴레이트	17.16	107
n-부틸 메타크릴레이트	17.22	20
n-헥실 아크릴레이트	17.30	-60
n-부틸 아크릴레이트	17.45	-55
에틸 아크릴레이트	18.04	-24
메틸 메타크릴레이트	18.17	105

저널[P.A., Small 저, Journal, Applied, Chemistry 3, p. 71(1953)]로부터 스몰스 집단 기여 방법을 사용하여 계산함.

문헌[Polymer Handbook, 3rd Ed., J.Brandrup & E.H.Immergut 공저, John Wiley, 뉴욕, p. VII/525(1989)]에서의 집단 기여 값들을 이용함.

\* 문헌[Polymer Handbook, 3rd Ed., J.Brandrup & E.H.Immergut 공저, John Wiley, 뉴욕 소재, pp. VII/209-277(1989)]. T<sub>g</sub>는 각각 단량체에 대한 단독 중합체의 유리 전이 온도이다.

담체 액상 또는 용매는 해당 기술 분야에서 알려져 있는 광범위하게 다양한 물질들로부터 선택할 수 있으나, 카우리 부탄올 값이 30mL 이하여야 한다. 이 액상은 전형적으로 친유성이고, 화학적으로 다양한 조건 하에서 안정하며, 전기적으로 절연성이다. 전기 절연성은 액상 분산제가 낮은 유전 상수와 높은 전기 저항도를 갖는다는 것을 의미한다. 분산제의 유전 상수는 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 3 이하이다. 담체 액상의 전기 저항도는 전형적으로  $10^9$  Ohm-cm 이상, 보다 바람직하게는  $10^{10}$  Ohm-cm 이상이다. 또한, 분산제는 현상중 충전된 입자가 자유롭게 움직이도록 비교적 비점성이어야 한다. 이 액상은 최종 이미징화된 기질로부터 제거할 수 있도록 충분히 휘발성이어야 하지만, 현상기에서 증발 손실량을 최소화하기 위해서는 충분히 비휘발성이어야 한다. 게다가, 분산제는 액상 일렉트로포토그래픽 방법에서 사용되고 있는 재료 및 장비, 특히 광수용기 및 그 박리 표면에 대하여 화학적으로 불활성이어야 한다. 마지막으로, 담체 액상은 물리적(인화성), 화학적, 독성학적 및 환경학적 특성의 측면에서 안정해야 한다.

적합한 분산제의 예는 지방족 탄화수소(n-펜탄, 헥산, 헵탄 등), 시클로지방족 탄화수소(시클로펜탄, 시클로헥산 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로겐화된 탄화수소 용매(염화 알칸, 불소화 알칸, 불소염화탄소 등), 실리콘 오일 및 이들 용매의 혼합물을 포함한다. 바람직한 담체는 분지쇄형 파라핀 용매 혼합물, 예를 들면 이소파(Isopar, 상품명) S, 이소파(상품명) H, 이소파(상품명) K, 이소파



(상품명) L, 이소파(상품명) M 및 이소파(상품명) V(뉴저지 소재, 엑손 코오퍼레이션(Exxon Corporation)에서 시판)을 포함하고, 가장 바람직한 당체는 지방족 탄화수소 용매 혼합물, 예를 들면 노파(Norpar, 상품명) 12, 노파(상품명) 13 및 노파(상품명) 15(뉴저지 소재, 엑손 코오퍼레이션에서 시판)이 있다.

그라프트 안정화제는 수지 코어에 화학 결합(즉, 코어에 그라프트화됨)되거나 코어상에 흡착되어 수지 코어와 완전한 일부로서 유지할 수 있다. 당업자에게 알려진 다수의 반응은, 자유 라디칼 중합 반응중에 용해성 중합체 안정화제를 용가노를 코어에 효과적으로 그라프트링시키는데 사용할 수 있다. 일반적으로 그라프트링시키는 방법은 다작용기 자유 라디칼의 랜덤 그라프트링; 고리형 에테르, 에스테르, 아마이드 또는 아세탈의 고리 열림 중합; 에폭시화; 히드록시 또는 아마노 사슬 전이제와 말단 불포화된 말단기와와의 반응; 에스테르화 반응(즉, 글리시딜 메타크릴레이트는 3급 아민 촉매하에서 메타크릴산과 에스테르화 반응을 한다); 및 축합 중합을 포함한다.

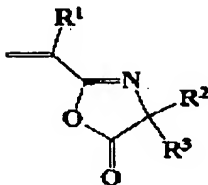
그라프트 안정화제 조성물에 사용하는 중합성 유기 화합물의 적합한 예는 전술한 용해도 인자 필요 조건을 충족하는 단량체, 예를 들면 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타크릴레이트), 라우릴 메타크릴레이트, 히드록시(에틸메타크릴레이트), 옥타데실(메타크릴레이트) 및 다른 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 그밖의 단량체, 거대분자 또는 중합체는 엘라민 및 엘라민 포름알데히드 수지, 페놀 포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 폴리메테타크릴레이트 수지, 스티렌 및 스티렌/셀룰로스 아세테이트 공중합체, 아크릴 및 메타크릴 에스테르, 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 아세테이트-부티레이트 공중합체, 및 폴리(비닐 부티랄) 공중합체를 포함하며, 단독으로 또는 전단락에서 나열한 물질들과 혼합하여 사용할 수 있다. 그라프트 안정화제의 분자량은 바람직하게는 50,000 달톤(Da) 이상, 보다 바람직하게는 150,000 Da 이상, 가장 바람직하게는 200,000 Da 이상이다.

또한, 그라프트 안정화제의 다분산도는 액상 토너의 이미지 및 전송 성능에 영향을 끼친다. 일반적으로, 그라프트 안정화제의 다분산도(중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비율)는 1.5 이하, 보다 바람직하게는 1.2 이하, 가장 바람직하게는 1.0 이하를 유지하는 것이 적합하다.

본 발명의 추가 특성은 안정화제를 불용성 코어에 공유 결합시키는데 사용하는 안정화제에 사용되는 새로운 그라프팅 부위(grafting site)가 존재한다는 것이다. 이 그라프팅 부위는 제 1 자유 라디칼 중합 동안 히드록시기를 그라프트 안정화제 내로 함유시키고, 이러한 히드록시기 모두 또는 일부를 에틸렌계 불포화된 지방족 이소시아네이트(예를 들면, 메타-이소프로페닐디메틸벤질 이소시아네이트[TMI] 또는 2-시아네이트에틸메타크릴레이트[TEMI])와 축합 반응시킨 후, 연속되는 비 자유 라디칼 반응 단계 동안 폴리우레탄 가교 결합을 형성시킴으로써 이루어진다. 이 때, 상기 그라프트 안정화제는 연속되는 자유 라디칼 중합 단계 동안 그라프팅 부위의 불포화 비닐기와 에틸렌계 불포화 코어 단량체(예를 들면, 비닐 에스테르, 특히 탄소 원자 수가 7 미만의 아크릴 및 메타크릴 에스테르 또는 비닐 아세테이트; 스티렌과 같은 비닐 방향족; 아크릴로니트릴; n-비닐 피롤리돈; 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드)의 반응에 의하여 초기 불용성 아크릴 (공)중합체에 코어 공유 결합한다.

초기 불용성 코어 입자에 예비 제조된 중합체 안정화제를 효과적으로 그라프트링시키는 또 다른 방법들은 당업자에게 알려져 있다. 본 발명자들은 스스로 어떤 특정 그라프팅 메커니즘에 국한되길 원하지는 않지만, 대안적인 그라프팅 메커니즘의 예들은 문헌[K.E.J. Barrett, Dispersion Polymerization in Organic Media, John Wiley, 뉴욕 소재, 3.7-3.8 장, pp79-106, 1975]에 기재되어 있는데, 이에 국한되는 것은 아니다. 중합체 안정화제를 코어에 그라프트링시키는데 매우 유용한 방법은 결합 기(anchoring group)를 이용하는 것이다. 이 결합 기의 작용은 입자의 코어 부분과 입체적 안정화제의 용해성 성분 간의 공유 결합을 제공하는 것이다. 결합기를 함유하는 적합한 단량체는 히드록시기, 아마노기, 또는 머캡탄기를 함유하는 불포화 천핵성체를 지닌 알케닐아플락톤 코모노머의 부가물, 예를 들면 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 판타에리트리톨 트리 아크릴레이트, 4-히드록시부틸비닐에테르, 9-옥타데센-1-올, 신나밀(cinnamyl) 알콜, 알릴, 머캡탄, 메타아릴아민을 포함하며, 상기 아플락톤, 예를 들어 2-알케닐-4,4-디아릴아플락톤은 하기 화학식 1의 구조를 갖는데, R<sup>1</sup>=H, 또는 탄소 수가 1내지 5, 바람직하게는 1인 알킬이고, R<sup>2</sup>과 R<sup>3</sup>은 각각 탄소 수가 1내지 8, 바람직하게는 1내지 4인 저급 알킬기이다. 바람직한 그라프팅 메커니즘은 에틸렌계 불포화 이소시아네이트(즉, 디메틸-m-이소프로페닐 벤질이소시아네이트, CYTEC 인더스트리스에서 시판)을 그라프트 안정화제 전구체(즉, 히드록시 에틸 메타크릴레이트)내에 미리 함유시킨 히드록시기에 그라프트링시킴으로써 달성할 수 있다.

화학식 1



불용성 코어는 중합체 분산액의 분산된 상이다. 이 코어 중합체는 동일 계에서 안정화제 단량체와 공중합함으로써 이루어진다. 오프셋 트랜스퍼를 사용하는 일렉트로포토그래픽 인쇄 방법인 경우, 불용성 수지 코어의 조성물은 용가노율이 25℃ 이하, 보다 바람직하게는 6℃ 이하의 효과적인 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 나타내도록 우선적으로 조절한다. 유리 전이 온도를 조절하는 것은 주성분으로서 수지를 함유하는 잉크 조

성물을 제조하여 코어  $T_c$  이상의 온도, 바람직하게는  $23^\circ\text{C}$  또는 그 이상의 온도에서 수행되는 인쇄 또는 이미징 방법에서 급속한 필름 형성(급속한 자가 정착)을 할 수 있게 한다. 급속한 자가 정착은 인쇄 결점(예를 들면, 번짐 또는 트레일링-에지 테일링)과 고속력 인쇄시 불완전한 전송을 피하도록 도와 준다. 필름 형성을 촉진시키기 위한  $T_g$ 가 낮은 열가소성 중합체 결합제를 이용하는 방법은 문헌(Z.W. Wicks 저, *Film Formation*, Federation of Society for Coatings Technologies, p 8(1986))에 기재되어 있다.

(공)중합체의  $T_g$ 는 고분자량 단독중합체(표 1a 및 표 1b)에 대하여 알려진 값과 하기 수학적 1로 표현되는 폭스(Fox) 방정식을 사용하여 계산할 수 있는데, 이 폭스 방정식은 문헌(A.W. Wicks, F.N. Jones & S.P. Pappas 공저, *Organic Coatings*, I, John Wiley, 뉴욕 소재, pp 54-55(1992))에 기재되어 있다. 그리고, 하기 식중에서  $w_i$ 는 단량체 'i'의 중량 분율이고,  $T_{gi}$ 는 단량체 'i'의 고분자량 단독중합체의 유리 전이 온도이다.

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + w_3/T_{g3} + \dots + Fw_i/T_{gi}$$

$T_g$ 가  $25^\circ\text{C}$  미만인 라텍스 중합체를 사용하는 또다른 이유는 그러한 라텍스가 실온에서 수지성 필름내로 유착(coalence)할 수 있기 때문이다. 본 발명에서 밝혀진 바에 의하면, 토너의 오버프린팅 성능은 전기 미동에 의하여 중착된 토너 입자가 공기 건조 사이클 동안 수지성 필름내로 변형되어 유착되는 라텍스 중합체의 성능과 연관이 있다. 유착 입자는 이미징 사이클 동안 정전 잠복 이미지를 방전시켜서 또다른 상을 오버프린팅시킬 수 있다. 반대로, 선행 기술의 비유착 입자는 포토수용기 상에서 공기 건조된 후에도 그 형태를 그대로 유지하고 있다. 이 때, 접촉점들은 균질성 또는 연속성 필름 형성 라텍스와 거의 비교되지 않으며, 그 결과로서 일부 전하는 비유착된 입자상에 잔존하여 다음 토너를 반발시킨다. 또한, 코어의  $T_g$ 가  $25^\circ\text{C}$  이상인 라텍스로 만들어진 토너 층은 안정화제/코어의 비율이 아주 충분하다면, 실온에서 필름내로 유착할 수 있을 것이다. 그러므로, 20 중량% 내지 80 중량%의 범위내로 안정화제/(코어+안정화제)의 비율을 선택하는 것은 실온 상태에서  $25^\circ\text{C}$  내지  $105^\circ\text{C}$ 의 해당 범위에 있는 코어  $T_g$  값을 지닌 유착성(coalescence)을 부여할 수 있다.  $T_g$ 가  $25^\circ\text{C}$  미만이라면, 안정화제/(코어+안정화제)의 비율은 10 내지 40 중량%인 것이 바람직하다.

당업자들이 이해한 바에 의하면, 액상 토너의 자가 정착 특성에 부과된 필요 조건들은 이미징 방법의 특징에 따라 크게 좌우될 것이다. 예를 들면, 용집성 필름을 형성시키는 급속한 자가 정착은 이미지가 최종 수용기에 연속적으로 전송되지 않는다면, 필요하거나 바람직하지도 않을 수 있다. 따라서, 다색(즉, 다중 경로) 일렉트로스테틱 인쇄에서는 라이트-헤드 또는 스틸러스를 사용하여 최종 토너 수용기 재료로서 기능을 다하는 유전체 수용기상에 잠복 정전 이미지를 직접 생성시키는데, 급속한 자가 정착 토너 필름은 스틸러스 밑으로 이동할 때 바람직하지 못하게 제거될 수 있다.

올가노졸 코어의 유리 전이 온도는 수용기상의 토너의 정착성과 관계가 있다. 토너에 대한 불량한 정착성은 너무 강한 용집 강도 및 너무 약한 용집 강도를 갖을 수 있다. 예를 들면, 강한 용집 강도를 갖는 토너 층은 전송 매체로부터 쉽게 밀려 버릴 수 있는 강한 연속성 필름을 형성하고, 낮은 용집 강도를 갖는 토너 층은 수용기의 표면으로부터 쉽게 떨어져 버릴 수 있는 분말성 필름을 형성한다. 색조 이미지가 불량한 정착성을 나타낸다면, 그로 인한 이미지는 불량한 이미지 결을 발생시키는 라이트-헤드 또는 스틸러스에 의하여 파손될 것이다. 그러므로, 일렉트로스테틱 시스템에 있어서, 올가노졸의  $T_g$ 는 올가노졸 코어가 바람직하게는  $15^\circ\text{C}$  내지  $55^\circ\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $25^\circ\text{C}$  내지  $45^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도를 갖도록 보통 제제된다. 그러나,  $T_g$ 의 범위는 토너 수용기의 표면 에너지를 다양화시킴으로써 광범위하게 넓힐 수 있다. 예를 들면, 낮은 유리 전이 온도(즉,  $T_g \approx -1^\circ\text{C}$ )를 갖는 필름 형성 토너가 유전체 페이퍼 기질(즉, 3M에서 시판하고 있는 Scotchprint(상품명) 8611)상에 사용될 때, 스크래핑(scraping)은 감소되거나 제거된다. 또한, 수용기의 표면 에너지는 증가하여 수용기에 대한 정착성을 강화시킬 수 있다.

오프셋 방법을 사용하는 일렉트로포도그래픽 방법에 있어서, 코어  $T_g$ 가  $-30^\circ\text{C}$  미만인 올가노졸은 고 점착성 때문에 오프셋 롤에서 최종 수용기까지 양호하게 전송시킬 수 없다. 반면에, 코어  $T_g$ 가 실온( $25^\circ\text{C}$ ) 이상인 올가노졸은 용집 형성을 불량하게 함으로써 광전도체에서 오프셋까지 및/또는 오프셋에서 최종 수용기까지 불량한 이미지의 전송을 발생시킨다. 용매를 부분적으로 제거하는 동안 색조 이미지의 보존성은 코어  $T_g$ 에 따라 좌우되는데, 보다 낮은  $T_g$ 는 이미지 점성이 추가 증가한다고 할지라도 필름 강도 및 이미지 보존성을 증진시킨다.  $T_g$ 가 실온 이하인 올가노졸은 코어가 실제 필름 형태가 되도록 보장하는 것이 바람직하다. 최소 막 형성 온도는 약  $23-45^\circ\text{C}$ 이고,  $T_g$ 가 실온 이하인 올가노졸 코어는 토너로 하여금 필름을 형성하게 하고, 용매를 제거하는 동안 양호한 이미지 보존성과 광전도체에서 전송 매체 또는 수용기까지 이미지를 전송시키는 동안 양호한 용집 강도를 유지하게 한다.

지나친 잔류 점성을 형성시켜서 전송된 이미지를 저지하지 않고, 오프셋 전송의 최대 효율을 생성시키기 위해서는 올가노졸 코어의  $T_g$ 가 바람직하게는  $-10^\circ\text{C}$  내지  $20^\circ\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $-5^\circ\text{C}$  내지  $5^\circ\text{C}$ 이어야 한다. 일정한 트랜스퍼 로를 압력 조건하에서, 코어의  $T_g$ 가 낮은 올가노졸은  $T_g$ 가 높은 올가노졸 보다 더 낮은 온도에서 100%의 전송을 나타낸다. 밝혀진 바에 의하면, 토너 전송 시험의 결과는 토너 필름의 자가 정착 또는 건조도에 따라 좌우되었다. 게다가, 색조 이미지는 필름 형성을 발생시키기 위해서 일부 제한된 건조 시간을 필요로 한다. 이러한 건조법은 가열된 공기, 진공 건조, 정전기 바이어스 또는 비바이어스 스퀴지(unbiased squeegee; 수압으로 임의의 분산제를 제거함) 및 해당 기술 분야에 알려져 있는 유사 수단을 사용함으로써 가속화시킬 수 있다. 예를 들면, 이러한 시스템은 미국 특허 제 5,300,990호에 개시되어 있다. 또한, 필름 형성(자가 정착)의 속도는 가소제를 색조 이미지에 첨가함으로써 최소 필름 형성 온도를 효과적으로 낮게 할 수 있다.

전송시킨 후 잔류 이미지 점성은 올가노졸내에 존재하는 에틸렌 마크릴레이트와 같은 고정성 단량체에 의

하여 악영향을 받을 수 있다. 그러므로, 용가노즐은 용가노즐 코어의 유리 전이 온도가  $-10^{\circ}\text{C}$  이상·실온( $25^{\circ}\text{C}$ ) 이하의 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖도록 제제하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 용가노즐 코어 조성물은 메틸 아크릴레이트 약 75 중량%와 메틸렌 메타크릴레이트 25 중량% 함유하며,  $-1^{\circ}\text{C}$ 의 미론치 코어  $T_g$ 를 생성한다. 이것은 토너로 하여금 실온 조건 또는 고속력 현상 조건하에서 급속한 자가 정착을 할 수 있게 하며, 또한 블록킹을 저지하는 점성이 없는 용착된 이미지를 생산할 수 있게 한다.

코어의 용해도 인자는 코어 단량체가 분산 중합(코어 형성) 중에 상분리가 확실하게 일어나도록 하기 위해 분산 매질의 용해도 인자와 상이하게 선택된다. 코어와 용매 간의 용해도 인자의 절대 차는  $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$  이상인 것이 바람직하다. 반대로, 쉘 단량체의 용해도 인자는 안정화제가 분산 매질에서 충분히 용해되어 확실히 용해되도록 분산제의 용해도 인자와 거의 일치하게 선택된다. 그러므로, 용해도 인자와 유리 전이 온도는 용가노즐의 코어 또는 쉘(그래프트 안정화제)을 합성하여 원하는 결과를 달성시키는 데 사용되는 중합성 유기 화합물을 선택할 때 고려되어야 한다.

용가노즐 코어는 중량을 기준으로 하여 약 39-95 중량%의 용가노즐을 함유한다. 따라서, 코어의  $T_g$ 는 전형적으로 안정화제의  $T_g$ 를 압도하고, 용가노즐  $T_g$ 는 코어  $T_g$ 의 최고 근사치로서 차지할 수 있다. 조성을 중량 합의 역  $T_g$ (절대 온도)를 기준으로 하는 단순한 대수학적 방법은 용가노즐 코어를 구성하도록 사용되는 공중합체 혼합물의 효과적인  $T_g$ 를 계산하는데 사용할 수 있다. 유사한 주장 내용에 의하면, 안정화제의 용해도 인자는 일반적으로 용가노즐의 안정성을 조절한다는 가정을 할 수 있다. 그러므로, 안정화제 용해도 인자는 쉘 형성에 대한 것이 아니라 최대 응집 안정성에 대한 분산제의 용해도 인자와 근사하게 일치하도록 선택하는 것이 바람직하다.

표 1a 및 표 1b의 데이터를 사용하여 상기 기준에 적용할 때, 메틸 아크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트와 같은 단량체가 용가노즐 코어( $T_g$ 는  $-30^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 이고, 용해도 인자는 힐드 브랜드 용해도 인자가  $14.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 노파(상품명) 12의 용해도 인자와 거의 같다)내로 합입시키기에 가장 적합하다는 것에 유의해야 한다. 유사하게, 옥타데실, 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트는 그라프트 안정화제(용가노즐 쉘)내로 합입시키기에 가장 적합하다.

용가노즐 코어에 사용하는데 적합한 중합성 유기 화합물의 예는 단량체, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸(메타크릴레이트), 에틸(메타크릴레이트), 부틸(메타크릴레이트) 및 기타 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는데, 가장 바람직한 것으로는 메틸메타크릴레이트와 에틸 아크릴레이트가 있다. 단독 또는 전단락에서 나열한 물질과 혼합하여 사용할 수 있는 그 밖의 중합체는 셀라닌 및 셀라닌 포름알데히드 수지, 페놀 포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 및 스티렌/아크릴 공중합체, 비닐 아세테이트 및 비닐 아세테이트/아크릴 공중합체, 아크릴 및 메타크릴 에스테르, 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 아세테이트-부티레이트 공중합체, 및 폴리(비닐 부티랄) 공중합체를 포함한다.

수지 코어 대 안정화제 쉘의 최대 중량비의 크기는 1/1 내지 15/1, 바람직하게는 2/1 내지 10/1, 가장 바람직하게는 4/1 내지 8/1이다. 바람직하지 못한 배합은 선택된 코어/쉘의 비율을 상기 범주에서 벗어나게 할 수 있다. 예를 들면, 코어/쉘의 비율이 높은 경우(15 이상), 응집에 대하여 용가노즐을 입체적으로 안정화시키는 그라프트 안정화제가 불충분하게 존재할 수 있다. 코어/쉘의 비율이 낮은 경우(1 이하), 중합은 필요한 입자 상을 형성하는데 불충분한 구동력(driving force)을 갖기 때문에, 자가 안정한 용가노즐 분산액이 아닌 공중합체 용액을 형성시킬 수 있다.

또한, 용가노즐의 입자 크기는 액상 잉크의 이미징, 건조 및 전송 특성에 영향을 끼칠 수 있다. 용가노즐의 주요 입자 크기(역학적 광 산란법(dynamic light scattering)으로 측정함)은 약  $0.05 \mu\text{m}$  내지  $5.0 \mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $0.15 \mu\text{m}$  내지  $1 \mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는  $0.20 \mu\text{m}$  내지  $0.50 \mu\text{m}$ 이다.

전술한 쉘 용가노즐을 이용하는 액상 잉크는 열가소성 용가노즐 수지내에 함유되어 있는 착색제 입자를 함유한다. 유용한 착색제는 해당 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 염료, 스테인(stains) 및 안료와 같은 물질을 포함한다. 바람직한 착색제로는 안료가 있는데, 이 안료는 중합체 수지내에 함유될 수 있고, 보통 담체 액상에 불용성이고 단량체 액상과 비반응성이며, 시각적 잠복 정전 이미지를 제조하는데 유용하며 효과적이다. 적합한 착색제의 예는 프탈로시아닌-블루(C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3 및 15:4), 모노아릴리드 옐로우(C.I. Pigment Yellow 1, 3, 65, 73 및 74), 디아릴아미드 옐로우(C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 및 83), 아릴아미드(Hansa) 옐로우(C.I. Pigment Yellow 10, 97, 105 및 111), 아조 레드(C.I. Pigment Red 3, 17, 22, 23, 38, 48:1, 48:2, 52:1 81 및 179), 퀴나크리돈 마젠타(C.I. Pigment Red 122, 202 및 209) 및 미세 분말된 탄소(Cabot Monarch 120, Cabot Regal 300R, Cabot Regal 350R, Vulcan X72)와 같은 블랙 안료 등을 포함한다.

시각 강화 첨가제, 예를 들면 형광성 물질, 진주 광택성 물질, 무지개색(iridescent) 물질, 금속성 물질, 플립-플로퍼(flip-flop) 안료, 실리카, 중합체 비드, 반사 및 비반사 유리 비드, 및 마이카는 시각적으로 강화된 이미지를 제공하기 위해서 착색제 대신 첨가할 수도 있다. 시각 강화 첨가제는 단독 또는 상기 안료와 혼합하여 사용함으로써 이미지에 원하는 시각적 효과를 부여할 수 있다.

담체 액상내 분산된 물질의 총량은 전체 액상 현상제 조성물을 기준으로 하여 전형적으로 0.5 내지 70 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 12 중량%이다. 토너 입자내 수지 대 착색제의 최적 중량비는 1/1 내지 20/1, 바람직하게는 3/1 내지 10/1, 가장 바람직하게는 5/1 내지 8/1이다. 그러나, 일렉트로스테틱 시스템에서는 이미지가 유전체 페이퍼 부재(즉, Scotchprint(상품명) 8611 이미지 유전체 페이퍼)상에 적절 형성되기 때문에, 수지 대 착색제의 최적 중량비는 0.5/1 내지 8/1, 보다 바람직하게는 0.5/1 내지 6/1, 가장 바람직하게는 1/1 내지 3/1이다. 바람직한 범주내에 있는 수지 대 착색제의 중량비는 오버프린트 번짐에 의한 불량한 이미지 특성 또는 라이트 헤드에 의한 이미지의 스크래칭을 감소시키는데 도움을 준다. 토너가 유전체 페이퍼에서 번지거나 확산되면, 이미지는 흐려져서 이미지의 질을 감소시키게 된다. 이미지 번짐은 중합체 시스템을 용해도 인자의 차이가 보다 큰 시스템으로 변화시킴으로써 처리할 수도 있는데, 상기 용해도 인자의 큰 차이는 많은 양의 용매를 지니고 있지 않아

변질을 보다 적게 하는 토너를 형성시킬 수 있다.

그 밖의 첨가제, 예를 들면 UV 안정화제, 곰팡이 억제제, 살균제, 항균제, 내후성을 강화시키는 기타 물질은 본산액에 첨가할 수도 있다.

본 발명의 겔 용가노즐은 액상 합형 현상에서 우수한 이미징 특성을 나타내는 액상 일렉트로포토그래픽 토너를 제조하는데 사용되고 있다. 예를 들면, 겔 용가노즐 액상 토너는 낮은 발크의 전도도, 낮은 자유 상 전도도, 낮은 전하/질량 및 높은 이동도, 고해상도를 생성시키기 위한 바람직한 모든 특성, 높은 광학 밀도를 지닌 바탕 자유 이미지를 나타낸다. 구체적으로, 낮은 부피의 전도도, 낮은 자유 상 전도도 및 낮은 전하/질량을 갖는 토너는 광범위한 고형분 농도에 높은 현상 광학 밀도를 달성함으로써 종래의 토너 보다 확장된 인쇄 성능을 개선시킨다.

개발 중에 있는 본 발명에 의하여 제조한 칼라 액상 토너는 실제 투명한 필름을 형성시키는데, 상기 투명한 필름은 선택된 파장(바람직하게는 700 nm 이상, 보다 바람직하게는 780 nm 이상)에서 입사광을 투과시킴으로써 광전도체 층을 방전시킬 수 있지만, 비유착 입자는 입사광의 일부를 산란시킨다. 따라서, 비유착된 토너 입자는 연속 노출에 대한 광전도체의 감도를 감소시켜서 오버 프린팅된 이미지를 방해한다. 또한, 이것은 적외선 주사 장치에 의하여 잔류 이미지를 생성시킨다.

본 발명의 토너는 이용 가능한 대부분의 토너 재료에 대하여 낮은 T<sub>g</sub> 값을 갖는다. 이로 인하여, 본 발명의 토너는 실온에서 필름을 형성할 수 있다. 장치 내에 존재할 수 있는 임의의 특정 건조 공정 또는 장치내 가열 부재가 반드시 필요한 것은 아니다. 정상 실온(19-20°C)은 필름을 형성시킬 수 있을 정도로 충분하며, 물론 작동 중인 장치의 내외부 온도는 토너로 하여금 필름을 생성 또는 형성하게 하는 특정 가열 부재가 없더라도 보다 높은 온도(예를 들면, 25-45°C)로 존재하는 경향이 있다. 그러므로, 장치는 내부 온도 40°C 또는 토닝 상태의 온도 이하에서 작동시키고 이후에는 즉시 용융 공정을 실온으로 맞춘다.

또한, 겔 용가노즐 액상 토너는 해당 기술 분야, 특히 오프셋 전송 방법에서 사용되고 있는 종래의 잉크에 비하여 개선된 전송 특성을 나타낸다. 토너의 급속한 정착 특성은 액상 현상/건조 정착성 오프셋 전송 이미지 방법에서 사용할 수 있다. 건조 정착성 전송법은 습윤된 이미지를 이미지 표면에서 원하는 기질까지 정전기적으로 전송시키는데 도움을 주는 코로나 또는 기타 방전 장치의 필요성을 제거한다. 또한, 토너의 건조 정착성 전송법은, 종래의 정전기적 전송법에서 발생하는 경향이 있었던, 이미지와 함께 이동하는 과량의 용매 증기를 추가로 감소시킨다.

일렉트로포토그래픽 액상 토너는 전하 조절제를 액상 잉크내로 함유시킴으로써 제조할 수 있다. 전하 조절제로서 일러지기도 전하 조절제는 토너 입자의 전하 극성을 균일하게 한다. 전하 조절제는 다양한 방법, 예를 들면 화학적으로 전하 조절제와 토너 입자를 반응시키는 방법, 물리적 또는 화학적으로 전하 조절제를 토너 입자(수지 또는 안료)상에 흡착시키거나 전하 조절제를 토너 입자내에 함유된 작용기에 착화시키는 방법을 사용하여 토너 입자내로 함유시킬 수 있다. 바람직한 방법으로는 그래프트 안정화제내에 형성된 작용기에 의한 방법이 있다. 전하 조절제는 선택된 극성의 전기적 전하를 토너 입자상에 부과하는 역할을 한다. 해당 기술 분야에 알려진 다수의 전하 유도제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 전하 조절제는 다원자가 금속 이온과 착이온으로서 유기 음이온으로 이루어진 금속 염의 형태로 도입시킬 수 있다. 적합한 금속 이온은 Ba(II), Ca(II), Mn(II), Zn(II), Zr(IV), Cu(II), Al(III), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Sb(III), Bi(III), Co(II), La(III), Pb(II), Mg(II), Mo(III), Ni(II), Ag(I), Sr(II), Sn(IV), V(V), Y(III) 및 Ti(IV)를 포함한다. 적합한 유기 음이온은 지방족 또는 방향족 카르복실산 또는 술폰산, 바람직하게는 지방족 지방산, 예를 들면 스테아린산, 비헨산(behenic acid), 네오데칸산(neodecanoic acid), 디이소프 로필살리실산, 옥탄산(octanoic acid), 아비에트산(abietic acid), 나프텐산, 라우린산, 탈리산(tallic acid) 등을 포함한다. 양전하 조절제는 본 명세서에서 참고 인용하고 있고 미국 특허 제 3,411,936호에 개시되어 있는 금속 카르복실레이트(비누)가 있는데, 이 금속 카르복실레이트는 바람직하게는 6-7 이상인 탄소 원자 수를 함유하는 지방산과 나프텐산을 포함하는 고리형 지방산의 알칼리 토금속 및 중금속 염; 보다 바람직하게는 지르코늄과 알루미늄의 다가 금속 비누; 가장 바람직하게는 옥타노산의 지르코늄 비누(지르코늄 HEX-CEM, 오후이오, 클리블랜드 소재, Mooney Chemicals에서 시판)를 포함한다.

주어진 토너 제제의 바람직한 전하 조정 농도는 그래프트 안정화제와 용가노즐, 용가노즐의 분자량, 용가노즐의 입자 크기, 그래프트 안정화제의 코어/겔의 비율, 토너 제조시 사용하는 안료 및 용가노즐 대 안료의 비율을 포함하는 다수의 인자에 의해 좌우될 것이다. 또한, 바람직한 전하 조정 농도는 일렉트로포토 이미징 방법의 특성, 특히 현상 하드웨어의 디자인과 광수용성 부재에 의해 좌우될 것이다. 그러나, 당업자들은 언급된 인자들에 의거하여 전하 조정 농도를 어떻게 조절하여 구체적인 응용에서 원하는 결과를 이루어낼 수 있는 지를 알고 있다.

해당 기술 분야에서 널리 알려진 바에 의하면, 액상 토너의 전도도는 일렉트로포토그래픽 이미지를 현상할 때 토너의 유효성을 측정할 값이다. 미국 특허 제 3,890,240호에서는  $1.0 \times 10^{-11}$  mho/cm 내지  $10.0 \times 10^{-11}$  mho/cm의 범위가 유익한 것으로 개시하고 있다. 일반적으로 전도도가 높다는 것은 토너 입자상의 전하의 조합이 비효율적이고, 현상 중에 전류 밀도와 증착된 토너 간의 상관성이 낮다는 것을 의미한다. 전도도가 낮다는 것은 토너 입자에 전하가 거의 또는 전혀 없으며, 현상 속도가 현저하게 느리다는 것을 의미한다. 충분한 전하를 각각의 입자에 결합시키기 위하여 전하 조절제를 사용하는 것은 일반적인 관행이다. 최근 밝혀진 바에 의하면, 전하 조절제를 사용하더라도 당체 액상에서 용액중에 존재하는 총전된 여러 종(species)에 바람직하지 못한 전하가 보다 많이 자리잡고 있을 수 있다. 이러한 전하는 현상에 있어서 비효율성, 불안정성 및 부정합성을 생성시킬 수 있다. 미국 특허 제 4,925,766호에서 개시된 바에 의하면, 액상 토너중 총전하의 40% 이상, 바람직하게는 80% 이상은 토너 입자상에 위치하고 유지되어야 한다.

전하를 토너 입자상에 편재시키고, 실제 전하를 토너 입자에서 액상으로 전혀 이동시키지 않으며, 게다가 원하지 않은 전하 부위를 액상에 전혀 존재하지 않게 하는 노력들을 적절하게 함으로써, 실질적인 개선점들을 부여한다. 요구되는 특성들의 측정 값으로서, 본 발명자들은 액상 토너에 당연히 존재하는 당체 액상의 전도도와 전체로서 액상 토너의 전도도 간의 비율을 사용한다. 이 비율은 0.6 이하, 바람직하게는 0.4 이하, 가장 바람직하게는 0.3 이하이다. 많은 선행 기술의 토너들을 검토한 결과에 의하면, 그 비율

은 본 발명의 경우보다 매우 큰 0.95이었다.

임의의 다수의 방법들은 겔 액상 토너를 제조할 때 안료 입자 크기를 감소시키는데 사용할 수 있다. 일부 적합한 방법들은 고전단 균질화, 볼-밀링, 마트리터 밀링, 고에너지 비드(샌드) 밀링 또는 해당 기술 분야에 공지된 기타 방법을 포함한다.

일렉트로포토그래픽 및 일렉트로그래픽 방법에서는 정전 이미지가 광수용성 부재 또는 유전체 부재의 표면에 각각 형성된다. 광수용성 부재 또는 유전체 부재는 중간 전송 드럼 또는 벨트, 또는 최종 색조 이미지 자체에 대한 기질일 수 있는데, 이러한 부재들은 문헌[S.P., Schmidt 및 J.R., Larson 공저, Handbook of Imaging Materials: A.S., Diamond 판저, Marcel Dekker, 뉴욕 소재, 6장, pp 227-152]과 미국 특허 제 4,728,983호, 제 4,321,404호 및 제 4,268,598호에 개시되어 있다.

일렉트로그래픽에서, 전형적으로 잠복 이미지는 (1) 전하 이미지를 형성시키는 정전 라이팅 스티커스 또는 장비를 구비한 부재의 지정되어 있는 면적내 유전체 부재(전형적으로 수용성 기질)상에 전하 이미지를 배열하고, (2) 토너를 상기 전하 이미지에 가하여, (3) 색조 이미지를 정착시킴으로 형성된다. 이러한 유형의 방법의 예는 미국 특허 제 5,262,259호에 개시되어 있다.

본 발명에 의해 형성된 이미지는 단색 또는 다색일 수 있다. 다색 이미지는 전하 충전 및 토너 도포 단계를 반복함으로써 제조할 수 있다. 충분한 칼라 복사를 생성시키는데 적합한 일렉트로포토그래픽 방법들의 예는 미국 특허 제 2,297,691호, 제 2,752,833호, 제 2,986,466호, 제 3,690,756호, 제 4,403,848호, 제 4,370,047호, 제 4,467,334호, 제 4,728,983호, 제 5,420,675호 및 유럽 특허 출원 제 0,453,256호에 개시되어 있다. 적합한 전송 및 정착 방법들의 예는 미국 특허 제 4,337,303호, 제 5,108,865호 및 제 5,204,722호에 개시되어 있다.

일렉트로포토그래픽에서, 전형적으로 정전 이미지는 (1) 전압을 가하여 광수용성 부재를 균일하게 충전시키고, (2) 광수용성 부재의 일부를 방전시켜 노출시키고 방전시켜서 잠복 이미지를 형성시키고, (3) 토너를 잠복 이미지에 가하여 색조 이미지를 형성시키고, (4) 색조 이미지를 1 단계 이상을 거쳐서 최종 수용기 시이트에 전송시킴으로써, 광수용성 부재로 코팅된 드럼 또는 벨트상에 형성시킨다. 일부 응용에 있어서, 가열된 압력 롤러 또는 해당 기술 분야에 공지된 기타 정착 방법을 사용하여 색조 이미지를 정착시키는 것이 경우에 따라서는 바람직할 수 있다. 토너 입자 또는 광수용성 부재의 정전하는 양 또는 용할 수 있지만, 본 발명에 사용되는 일렉트로그래픽인 경우 정전하는 양전하를 띤 광수용성 부재상에서 전하를 분산시킴으로써 형성되는 것이 바람직하다. 이어서, 양전하를 띤 토너는 액상 토너 합침 현상 기술을 사용하여 양전하를 분산시키는 영역에 가해진다. 이러한 현상 방법은 광수용성 부재 표면에 근접해 있는 현상 전극에 의하여 생성된 균일한 전기장을 사용함으로써 달성할 수 있다. 바이어스 전압은 초기 충전된 표면 전압과 노출된 표면 전압 사이의 중간 전압으로 전극에 가해진다. 이 전압은 조절하여 이면에 어떠한 잔류도 없이 영판 도트의 경우 요구되는 최대 밀도와 색조 복사 크기를 달성할 수 있다. 이어서, 액상 토너는 전극과 광수용성 부재사이로 흐르게 된다. 충전된 토너 입자는 전기장내에서 이동하여 광수용성 부재상의 방전된 부위로 이끌려 가는 반면에, 비방전된 바이어스 부위로부터 반발된다. 광수용성 부재상에 잔존하는 과량의 액상 토너는 해당 기술 분야에 공지된 방법, 즉 미국 특허 제 5,300,990호에 개시되어 있는 방법들을 사용하여 제거할 수 있다.

수용기상에 다색 이미지를 형성시키는데 매우 유용한 일렉트로포토그래픽 방법은 (i) 광수용성 부재상에 약 600 볼트의 양전하를 균일하게 가하는 단계, (ii) 광수용성 부재의 표면을 레이저 주사 장치를 사용하여 이미지 방식 패턴으로 노출·방전시켜서 잠복 이미지를 형성시키는 단계, (iii) 이 잠복 이미지에 칼라 액상 토너를 가하여 광수용성 부재상에 색조 이미지와 균일한 표면 전하를 형성시키는 단계, (iv) 과량의 액상 토너를 제거하는 단계, (v) 색조 이미지를 건조시키는 단계, (vi) 색조 이미지를 최종 수용기에 직접 또는 간접적으로 전송시키는 단계를 포함한다. 다색 이미지를 형성시키기 위해서는 (ii) 단계 내지 (v) 단계가 이미지를 최종 수용기에 적정 또는 간접적으로 전송시키기 전에 원하는 모든 칼라가 광수용성 부재에 형성될 때까지 반복된다. 종래의 일렉트로포토그래픽 방법과 달리, 다색 이미지를 형성시키는 이러한 방법은 연속되는 이미지를 주사하여 현상하기 전에 광수용성 부재 표면에 존재하는 잔류 전하를 제거하고 재충전시키지 않고 달성할 수 있다. 본 발명의 액상 토너는 이미징된 면적에 충분한 전하를 제공하여 표면의 전하를 제거하고 재충전시키지 않고 연속되는 잠복 이미지를 형성시킨다.

미국 특허 제 5,061,583호에 있어서, 최고 질의 다색 평판 이미지를 현상시킬 경우, 액상 토너는 하기 (1)과 (2)의 2가지 요소에 의하여 특징지워진다: (1) 담체 액상에서 용액중에 존재하는 여러 미온 종에 기인한 바탕 전도도(background conductivity)와 반대로, 70% 이상의 전도도는 충전된 토너 입자에 기인한 것이다; (2) 입자의 제타 전위는 60mV 내지 200mV에 내에 존재한다. 본 발명에 있어서, 낮은 벌크 전도도, 낮은 자유 상 전도도, 낮은 전하/질량 및 중간 세기의 제타 전위(50-100mV)는 겔 출가노출계 토너의 독특한 특성으로서, 상기 토너는 특히 역 이중층 광전도체 및 상술한 단일 경로 공정을 결합시킨 액상 합침 현상 일렉트로포토그래픽 방법에서 고해상도 및 고속력 다색 이미지를 제공한다. 일반적으로, 급속한 광수용성 부재는 포토 수용기상의 총 전하가 토너의 현상에 의하여 균일하게 되는, 즉 현상이 실제로 종결되는 영역에서 작용한다. 이러한 조건하에서, 고 광학 밀도는 낮거나 동량의 토너 전하/질량, 즉 현상된 광학 밀도의 단위당 낮은 토너 전하에 의하여 주어진다.

최근 밝혀진 바에 의하면, 전하 조절제를 사용하더라도 토너 입자와 결합되지 않은 액상 매질중에 존재하는 충전된 여러 종에 바람직하지 못한 전하가 보다 많이 자리잡고 있을 수 있다. 이 충전된 자유 종들(비착색되어 충전된 토너 입자와 동일한 극성을 갖는 경우)은 잠복 이미지를 현상할 때의 토너 입자와 비교할 경우 현상된 광학 밀도를 감소시킬 수 있다. 유사하게, 토너 입자와 반대의 극성을 가진 충전된 자유 종은 포토 수용기의 바이미징된 면적에서 현상되어 이러한 면적에 연속된 토너 층을 증착시키기 곤란하거나 바이미징된 면적내에 이면을 증가시킬 수 있다.

또한, 본 발명자들은 고 광학 밀도, 저 이면 토너 현상, 다른 색 평면 위로의 임의 단색 평면의 균일한 오버토닝(오버프린팅)과 또다른 측면에서의 도트 형성, 및 액상 토너에 대한 저 자유 상 전도도 간의 상당한 상관성이 있음을 밝혀 냈다. 벌크 토너 전도도에 비하여 자유 상 전도도의 %는 바람직하게는 30% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하이다.

색조 이미지가 일단 광수용성 부재상에 형성되면, 이 이미지는 해당 기술 분야에 공지되어 있는 다양한 방법을 사용함으로써 최종 수용기(예를 들면, 페이퍼 또는 필름)상에 전송시킬 수 있다. 토너 필름의 전송을 효과적으로 달성시키기 위한 바람직한 방법으로는 미국 특허 제 5,108,865호와 제 5,204,722호에 개시되어 있는 것과 같은 오프셋 전송 방법이 있다. 이미지를 광수용성 부재에서 최종 수용기까지 전송시키는 데 가장 바람직한 방법은 실리콘 및 플루오로실리콘 엘라스토머 조성물로 코팅되어 80-100°C까지 가열되는 중간 전송 롤러를 사용하여, 광수용기와 접촉하는 전체 영역에 걸쳐 약 40-80 lb의 힘을 가하는 것이다. 다우 코닝(Dow Corning) 94-003 플루오로실리콘 엘라스토머를 85-95°C에서 가열하는 것이 가장 바람직하다.

광수용성 부재로부터 이미지를 수용하기 위한 기질은 보통 수용기 재료, 예를 들면 페이퍼, 코팅된 페이퍼, 중합체 필름 및 프라이머 처리되거나 코팅된 중합체 필름을 임의로 사용할 수 있다. 중합체 필름은 가소화되고 혼합된 폴리비닐 클로라이드(PVC), 아크릴, 폴리우레탄, 폴리에틸렌/아크릴산 공중합체 및 폴리비닐 부티랄을 포함한다. 구입 가능한 복합체 물질, 예를 들면 등록 상표 스카찰(Scotchall; 상품명), 스카칠리트(Scotchlite; 상품명) 및 파나플렉스(Panaflex; 상품명)와 같은 것들은 기질을 제조하는데 적합하다.

충전된 표면에서 최종 수용기 또는 전송 매체로 형성된 이미지를 전송시키는 것은 이미지를 형성시키는데 사용되는 분산된 입자내에 바리 중진 물질을 함유시킴으로써 강화될 수 있다. 입자의 외층(셸)에 실리콘 함유 물질 또는 플루오로 함유 물질을 함유시키는 것은 이미지의 효과적인 전송을 용이하게 한다.

보통 토너는 저장 공간을 유지하고, 운반 비용을 감소시키기 위해서 농축된 형태로 제조한다. 프린터에서 토너를 사용하기 위해서, 농축액은 추가 담체 액으로 희석시켜서 이른바 작업성 강도의 액상 토너로 제공된다. 젤 용가노즐은 고 함량 고형분 잉크를 제조에 효과적인 방법을 제공한다. 다른 분산액과 달리, 젤 용가노즐은 2개의 상으로 상분리되는데, 하나의 상은 주로 대부분의 담체 액상을 함유하고, 나머지 다른 상은 농축된 젤 용가노즐 분산액을 함유한다. 일단 분리되면, 젤 용가노즐은 혼합에 의하여 간단하게 재분산시킬 수 있고, 이와 반대로 분리된 담체 액상을 제거함으로써 분산액의 농축액을 형성시킬 수 있다. 인쇄 또는 복사용 고 함량 고형분 잉크는 용가노즐을 겔화시키고, 이어서 미로 인한 상정액을 경사분리시키거나 사이펀으로 빨아 올려서, 분산액 액상에서 젤 중합체의 농축액을 형성시킴으로써 제조한다. 용가노즐 또는 잉크를 농축시키는 다양한 대안적인 방법들, 예를 들면 중력 침전법, 원심분리법, 여과법, 조절 응집법 등은 해당 기술 분야에 공지되어 있다. 담체 액상은 안료 및/또는 전하 조정제를 첨가하기 전 또는 후 그리고 토너를 밀링시키기 전 또는 후에 제거할 수 있다. 분산액에 착색제와 전하 조정제를 첨가한 후 담체 액상을 제거하는 것은 자유 상 전도도의 %를 감소시키는데 추가 이점을 부여한다.

다색 이미징에 있어서, 토너는 임의의 순서대로 유전체 부재 또는 광수용성 부재의 표면에 가할 수 있는데, 색재 때문에 전송시 일어나는 반전을 유의하면서 경우에 따라서 칼라의 투명성과 세기에 따라 좌우되는 특정 순서대로 이미지를 가하는 것이 바람직하다. 직접적인 이미징 또는 이중 전송 방법인 경우 바람직한 순서는 옐로우, 마젠타, 시안 및 블랙 순이고, 단일 전송 방법인 경우 바람직한 순서는 블랙, 시안, 마젠타 및 옐로우 순이다. 옐로우는 일반적으로 다른 토너로부터 오염물을 피하기 위해서 제일 먼저 이미징시키고, 블랙은 일반적으로 블랙이 방사원의 필터 역할을 하기 때문에 제일 마지막으로 이미징시킨다.

가장 효율적으로 기능을 부여하기 위해서, 액상 토너는 컨피던스가 50 내지 1200 picomho-cm<sup>-1</sup>이며야 한다. 본 발명에 따라 제조한 액상 토너는 고형분 2.5 중량%를 함유하는 분산액의 경우 100 내지 500 picomho-cm<sup>-1</sup>의 컨피던스 값을 갖는다.

전송된 이미지의 오버코팅은 물리적 손상 및/또는 화학적 손상으로부터 이미지를 보호하기 위해서 선택적으로 수행할 수 있다. 오버코팅물의 조성물은 해당 기술 분야에 공지되어 있는데, 전형적으로 휘발성 용매에 용해되어 있는 투명한 필름 형성 중합체를 포함한다. 자외선 흡수제는 이 코팅 조성물에 선택적으로 첨가할 수 있다. 또한, 이미지 함유 표면에 보호층을 적층시키는 것도 해당 기술 분야에 공지되어 있는데, 예를 들면, 미국 특허 제 4,728,983호에 개시되어 있는 적층물은 본 발명의 영역내에서 사용할 수 있다.

본 발명의 이러한 측면 및 이외의 측면은 하기 실시예를 통하여 예시 설명하고 한다.

## 실시예

실시예에서 사용되는 촉매는 아조비스이소부티로니트릴[등록명은 AIBNO이고, 델라웨어, 월링톤 소재, 뒤퐁 케미칼스(Dupont Chemicals)에서 바조(VA20; 상품명)-64으로 시판]와 디부틸 주석 디라우레이트[등록명은 DBTOL이고, 위스콘신, 밀워키 소재, 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)에서 시판] 하였다. 등록된 것을 제외하고는 모든 단량체는 사이언티픽 폴리머 프로덕츠 인코포레이티드(Scientific Polymer Products, Inc.; 온타리오 소재, 뉴욕)으로부터 구입하였다. 이러한 일련의 공급 원료들에 의하여 본 발명의 영역을 제한시킬 의도가 없는 바, 동가의 화합물은 별도의 공급처로부터 구입하여 이용할 수 있다.

실시예에서 사용되는 단량체는 하기와 같은 약어로 지정 표기하였다: n-부틸 아크릴레이트(BA); n-부틸 메타크릴레이트(BMA); 에틸 아크릴레이트(EA); 2-에틸헥실 메타크릴레이트(EHMA); n-헥실 아크릴레이트(HA); 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA); n-헥실 메타크릴레이트(HMA); 2-시아노에틸 메타크릴레이트(IEM); 라우릴 아크릴레이트 또는 도데실 아크릴레이트(LA); 라우릴 메타크릴레이트 또는 도데실 메타크릴레이트(LMA); 메틸 메타크릴레이트(MMA); 옥타데실 아크릴레이트 또는 스테아릴 아크릴레이트(ODA); 옥타데실 메타크릴레이트 또는 스테아릴 메타크릴레이트(ODMA); tert-부틸 메타크릴레이트(TBMA); 및 디메틸-m-이소프로페닐 벤질이소시아네이트(TMI; 사이텍 인더스트리스(CYTEC Industries), 웨스트 패터슨 소재, 뉴저지).

하기 시험 방법들은 하기 열거하는 실시예의 중합체 특성을 부여하는데 사용하였다.



### 그라프트 안정화제, 율가노졸 및 액상 토너의 고형분 함량%

그라프트 안정화제 용액, 율가노졸 및 잉크 분산액의 고형분 함량%는 자외선 건조 오븐 부착 장치(Infrared drying oven attachment) 내지 정밀 분석 저울(precision analytical balance; 메틀러 인스트루먼트 인코오포레이티드(Mettler Instruments, Inc.), 하이츠타운 소재, 뉴저지)를 사용하여 측정하였다. 샘플 완전 건조법(drying down method)을 사용하여 고형분 함량%를 측정하는데 약 2 그램의 샘플을 사용하였다.

### 그라프트 안정화제 분자량:

분자량과 분자량 다분산도를 비롯하여 안정화제의 성능에 중요한 그라프트 안정화제의 다양한 특성들을 측정하였다. 그라프트 분자량은 보통 중량 평균 분자량( $M_w$ )이라는 용어로 표시하고, 반면에 분자량 다분산도는 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비율( $M_w/M_n$ )로 표시하였다. 당체 용매로서 테트라히드로퓨란을 이용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 그라프트 안정화제에 대한 분자량 인자를 측정하였다. 절대  $M_n$ 는 Dawn DSP-F 광 산란 검출기(Dawn DSP-F light scattering detector; 야트 테크놀로지 코오포레이션(Wyatt Technology Corp.), 산타 바바라 소재, 캘리포니아)을 사용하여 측정하고, 반면에 다분산도는 측정된  $M_n$  대 율탈랩903 미분 굴절률 검출기(Optilab 903 differential refractometer detector; 야트 테크놀로지 코오포레이션, 산타 바바라 소재, 캘리포니아)에 의해 측정된  $M_n$ 의 비율에 의하여 계산하였다.

### 율가노졸 입자 크기:

율가노졸 입자 크기는 앨버튼 제타사이저 III 포토 코오포레이션 스펙트로미터(Malvern Zetasizer III Photon Correlation Spectrometer; 앨버튼 인더스트리스 인코오포레이티드(Malvern Industries Inc.), 사우스보러크 소재, 마이애미)를 사용하여 회색된 토너 샘플(전혀적으로 0.0001 g/mL 이하)에 대해 역동적 광 산란법으로 측정하였다. 이 회색 샘플을 측정하기 전에 100 와트 및 20 kHz에서 1분 동안 자외선 초음파 처리하였다. 역동적 광 산란법은 입자 전이 확산 계수를 빠르게 측정하는 방법을 제공하며, 율가노졸의 광학 및 물리적인 특성(즉, 굴절률, 밀도 및 점성도)에 대한 상세한 지식이 없이도 z-평균 입자 직경과 관련이 있음을 알 수 있었다. 이 방법에 대한 상세한 설명은 문헌(B., Chu 저, Laser Scattering, Academic Press, 뉴욕 소재, 11A(1974))에 개시되어 있다. 율가노졸은 거의 단일 분산액, 균일한 구상 입자로 이루어져 있기 때문에, 역동적 광 산란법은 직경이 25-2500 nm인 입자에 입자 크기의 절대 측정값을 제공한다.

### 액상 토너 특성:

액상 토너의 특성화는 토너의 다수 물리적 또는 화학적 특성의 측정뿐만 아니라 액상 일렉트로포토그래픽 이미징 메카니즘에서 토너를 현상함으로써 얻어지는 이미지 질의 평가를 필요로 한다. 측정된 토너의 특성을 분석한 바에 의하면, 크기 관련 특성(입자 크기), 전하 관련 특성(벌크 및 자유 상 전도도, 동적 이동도 및 제타 전압) 및 전하/현상된 반사 광학 밀도(charge/developed reflectance optical density; Q/ROD)는 하나의 인자로서 토너 전하/질량에 직선적으로 비례하였다.

### 입자 크기:

토너 입자 크기 분포도는 호리바 LA-900 레이저 회절 입자 크기 분석기(Horiba laser diffraction particle size analyzer; 호리바 인스트루먼트 인코오포레이티드(Horiba Instruments Inc.), 이브린 소재, 캘리포니아)를 사용하여 측정하였다. 토너 샘플은 측정하기 전에 부피상 대략 1/5000으로 희석시키고, 150 와트와 20kHz에서 1분 동안 초음파 처리하였다. 토너 입자 크기는 잉크 입자의 기본(주요) 입자 크기의 척도를 제공하기 위하여 수 평균으로 표시하였다.

### 토너 전도도:

액상 토너 전도도(벌크 전도도,  $k_b$ )은 사이언티피카 모델 627 전도도 측정기(Scientifica model 627 conductivity meter; 사이언티피카 인스트루먼트 인코오포레이티드(Scientifica Instruments, Inc.), 프린스턴 소재, 뉴저지)를 사용하여 약 18Hz에서 측정하였다. 또한, 이와 마찬가지로 자유 상(분산제) 전도도( $k_f$ )은 토너 입자의 부재하에서 측정하였다. 토너 입자는 주안 MR 1822 원심분리기(Jouan MR 1822 centrifuge; 원체스터 소재, 버지니아)에서 5°C, 6,000 rpm(6,110 상대적 원심력)으로 1-2 시간 동안 원심 분리시킴으로써 액상 매질로부터 제거하였다. 이어서, 상청액을 주의하여 경사 분리시키고, 이 액상의 전도도를 사이언티피카 모델 627 전도도 측정기로 측정하였다. 자유 상 전도도 대 벌크 토너 전도도의 %는  $100 \times (k_f/k_b)$ 로 측정되었다.

### 입자 이동도:

토너 입자의 전기 이동적 이동도(동적 이동도)는 매트 MBS-8000 계면 전기 초음파 증폭 분석기(Matec MBS-8000 Electrokinetic Sonic Amplitude Analyzer; 매트 어플라이드 사이언스 인코오포레이티드(Matec Applied Sciences, Inc.), 홉킨스 소재, 마이애미)를 사용하여 측정하였다. 마이크로전기 이동법(microelectrophoresis)에 근거한 계면 전기 측정법(electrokinetic measurements)과 달리, MBS-8000 기기는 이동도 값을 얻기 위하여 토너 샘플을 희석시킬 필요 없다는 이점을 갖고 있다. 따라서, 인쇄에 실제 바람직한 고형분 농축액으로 토너 입자의 동적 이동도를 측정할 수 있었다. MBS-8000 기기는 고주파(1.2 MHz) 교류(AC) 전기장에 대하여 충전된 입자의 반응을 측정하는 것이다. 고주파 AC 전기장에서, 충전된 토너 입자와 주위 분산 매질(작이온을 포함) 간의 상대적 이동은 가해진 전기장과 동일한 주파수에서 초음파 파장을 생성시킨다. 1.2MHz에서 이러한 초음파 파장의 증폭은 변압 석영 변환기(piezoelectric quartz transducer)를 사용하여 측정할 수 있는데, 이러한 계면 전기 초음파 증폭(ESA)은 낮은 AC 전기장에서 입자 전기 이동적 이동도에 직선적으로 비례하였다. 이어서, 입자의 제타 전압은 측정된 동적 이동도와 알려진 토너 입자 크기, 분산제 액상 점성도 및 액상 유전 상수로부터 계산할 수 있었다.

### 입자 전하:

토너 전하/질량은 중요하지만, 액상 토너에 대한 현상 특성(예를 들면, 광학 밀도, 오버토닝 균일도 (overtone uniformity))를 예기할 수 있는 인자로서 측정하기 어렵다. 액상 토너에 대한 전하/질량을 측정하는데 어려움은 현상되길 원하는 광학 밀도(전형적으로, 반사 광학 밀도 단위에 비해 1.2 이상임)와 관련하여 현상된 토너 질량(50-200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )이 적기 때문에 발생한다. 토너 전하/질량에 직접적으로 비례하는 상기 인자는 토너 전하/현상된 광학 밀도이다. 이러한 인자는 실리콘 박리 층으로 코팅되어 있는 유전체 시이트상에 이미 알고 있는 도금 전압의 범위값쳐 두터한 10 형식으로 잉크 입자를 도금시키고, 동시에 민감성 전위계를 사용하여 전체 전류 흐름을 측정하면서 측정하였다. 이어서, 형성된 도금 토너 층은 공기 건조시켜서 오프셋 전송 공정을 사용하여 평면 페이퍼에 전송시켰다. 페이퍼상에 완전히 전송된 토너 필름의 반사 광학 밀도는 그레타그 SPM50 반사 광학 농도계(Gretag SPM50 Reflectance optical densitometer; 그레타그 인스트루먼트 인코포레이티드(Gretag Instruments Inc.)), 레겐스도르프, 스위스)를 사용하여 측정하였다. 전체 전류 대 도금된 토너 면적 및 현상된 광학 밀도의 비율은 토너에 대한 전하/ROD 값, 즉 전하/ROD=(총 전류)/[(도금된 면적)(반사 광학 밀도)]을 부여한다.

실시에 1-8은 상이한 유형의 공중합체 그래프트 안정화제에 대한 제조를 설명한 것이다. 실시에 9-16은 상이한 유형의 삼원공중합체 그래프트 안정화제에 대한 제조를 설명한 것이다. 실시에 17-19는 선택적 용매 시스템에서 그래프트 안정화제에 대한 제조를 설명한 것이다. 실시에 20-25는 공중합체 그래프트 안정화제를 주성분으로 하는 비교용 비율가노졸 및 겔 용가노졸을 예시 설명한 것이다. 실시에 25-33은 삼원 공중합체 그래프트 안정화제를 주성분으로 하는 비교용 비율가노졸 및 겔 용가노졸을 예시 설명한 것이다. 실시에 34-36은 다른 용매 시스템에서 형성된 겔 용가노졸을 예시 설명한 것이다. 실시에 37-40은 겔 용가노졸계 액상 칼라 토너를 예시 설명한 것이다. 실시에 41과 42는 고 함량 고품분 토너를 제조하는 상이한 방법들을 예시 설명한 것이다.

#### 그래프트 안정화제

본 발명자들은 겔 용가노졸을 얻기 위하여 지금까지 다양한 방법들을 설명할 것이다. 본 발명의 요점은 (공)중합체가 분산제 액상에서 초기 상 분리점에 근접하도록 예비 제조한 그래프트 안정화제의 조성물을 조절하는데 있다. 형성된 그래프트 안정화제는 유동도가 자유로와 다루기 용이한 용액이지만, 연속되는 중합 단계에서 초기 용가노졸의 불용성 코어에 공유 결합할 때, 겔 용가노졸을 형성시킨다.

표 2a 내지 표 2c에서, 본 발명자들은 각각의 하기 실시예에서 제조한 그래프트 안정화제 전구체를 함유하는 단량체 혼합물에 대한 힐드브랜드 용해도 인자를 계산한 값들을 표로 작성하였다. 본 발명자들은 각각의 그래프트 안정화제에 함유되어 있는 그래프팅 부위에 의한 용해도 인자 기여도를 배제하여 용가노졸을 제조하는 방법이 어떠한 특정 그래프팅 메커니즘에 의존하는 지를 설명하고자 하였다. 이것은 합리적인 접근법이다. 왜냐하면, 모든 경우에 있어서 그래프팅 부위가 그래프트 안정화제의 전체 조성물에 대하여 7.5 (중량/중량)% 이하이기 때문이다.

또한, 표 2a 내지 표 2c에 기재된 용매 또는 용매 혼합물에 대한 힐드브랜드 용해도 인자의 값들을 각각의 실시예에서 사용하였다. 본 실시예에서 사용하기 위해 구입한 탄화수소 혼합물[(즉, 노파(상품명) 12, 노파(상품명) 13, 미소파(상품명) V 및 엑솔(Exxsol, 상품명) D80)에 대한 힐드브랜드 용해도 인자는 이들 용매의 제조사들에 의해 제공되는 용매에 대한 카우리 부탄올 값으로부터 계산하였다.

[표 2a]

실시에 번 호	그래프트 안정화제 조성물(%w/w)	안정화제 힐드 브랜드 용해도 인자 ( $\text{MPa}^{-1/2}$ )	분산제 액상	분산제 힐드브 랜드 용해도 인자 ( $\text{MPa}^{-1/2}$ )	힐드브랜드 용 해도 인자 차 ( $ \text{MPa}^{-1/2} $ )
1 비교예	LAM/HEMA-TMI 97/3-4.7	16.84	Norpar <sup>TM</sup> 12	14.30	2.54
2 비교예	BMA/HEMA-TMI 97/3	17.22	Norpar <sup>TM</sup> 12	14.30	2.92

[표 2b]

실시에 번 호	그래프트 안정화제 조성물(%w/w)	안정화제 힐드 브랜드 용해도 인자 ( $\text{MPa}^{-1/2}$ )	분산제 액상	분산제 힐드브 랜드 용해도 인자 ( $\text{MPa}^{-1/2}$ )	힐드브랜드 용 해도 인자 차 ( $ \text{MPa}^{-1/2} $ )
3	EHMA/HEMA-TMI 97/3-4.7 ( $M_w$ 202,100 DA)	16.97	Norpar <sup>TM</sup> 12	14.30	2.67
4	EHMA/HEMA-TMI 97/3-4.7 ( $M_w$ 379,050 DA)	16.97	Norpar <sup>TM</sup> 12	14.30	2.67



5	LA/HEMA-TMI	16.95	Norpar™ 12	14.30	2.65
비교예	97/3-4.7				
6	TBMA/HEMA	17.16	Norpar™ 12	14.30	2.86
비교예	97/3				
7	HMA/HEMA-TMI	17.13	Norpar™ 12	14.30	2.83
	97/3-4.7				
8	HA/HEMA-TMI	17.30	Norpar™ 12	14.30	3.00
	97/3-4.7				
9	ODA/ODMA/HEMA-TMI	16.79	Norpar™ 12	14.30	2.49
비교예	48.5/48.5/3-4.7				
10	LMA/EHMA/HEMA-TMI	16.87	Norpar™ 12	14.30	2.57
비교예	72.75/24.25/3-4.7				
11	LMA/EHMA/HEMA-TMI	16.90	Norpar™ 12	14.30	2.60
비교예	48.5/48.5/3-4.7				
12	LMA/EHMA/HEMA-TMI	16.94	Norpar™ 12	14.30	2.64
	24.25/72.75/3-4.7				
13	ODMA/BA/HEMA-TMI	16.93	Norpar™ 12	14.30	2.63
	72.75/24.25/3-4.7				
14	ODA/TBMA/HEMA-TMI	17.07	Norpar™ 12	14.30	2.77
	24.25/72.75/3-4.7				
15	LMA/HMA/HEMA-TMI	17.06	Norpar™ 12	14.30	2.76
	24.25/72.75/3-4.7				

[표 2b]

실시에 번 호	그래프트 안정화제 조성물(%w/w)	안정화제 월드 브랜드 용해도 인자 (MPa <sup>1/2</sup> )	분산제 액상	분산제 월드브 랜드 용해도 인자 (MPa <sup>1/2</sup> )	월드브랜드 용 해도 인자 차 (   MPa <sup>1/2</sup>   )
16	LA/EHMA/HEMA-TMI 48.5/48.5/3-4.7	16.96	Norpar™ 12	14.30	2.66
17	EHMA/HEMA-TMI 97/3-4.7	16.97	Norpar™ 13	14.24	2.73
18	EHMA/HEMA-TMI 97/3-4.7	16.97	Isopar™ V	14.42	2.55
19	EHMA/HEMA-TMI 97/3-4.7	16.97	Exxsol™ D80	14.60	2.37

그래프트 안정화제를 제조하기 위한 하기 실시예에 있어서, 각각 사용된 단량체들의 중량%를 비율화시켜서 그래프트 안정화제 전구체를 부여함으로써 각각의 특정 그래프트 안정화제의 조성물에 대한 상세한 사항들을 요약하는 것이 간편할 것이다. 따라서, 그래프팅 부위 조성물은 이러한 그래프트 안정화제 전구체를 구성하는 각각 단량체들을 중량%로 표시하였다. 예를 들면, ODA/ODMA/HEMA-TMI (48.5/48.5/3-4.7 중량%/중량% 로 표기한 그래프트 안정화제 전구체는, 그래프트 안정화제 전구체의 총중량을 기준으로 하여 ODA 48.5 중량%, ODMA 48.5 중량% 및 HEMA 3.0 중량%로 이루어진 공중합체가 TMI 4.7 중량%로 이루어진 그래프팅 부위에 공유 결합되어 있는 그래프트 안정화제 전구체를 표시한 것이다.

#### 공중합체 그래프트 안정화제의 제조:

##### 실시예 1(비교예)

콘덴서, 디지털 온도 조절기에 연결되어 있는 열전쌍, 무수 질소 공급원에 연결되어 있는 질소 유입관 및 마그네틱 교반기를 구비한 5000mL 3-목 둥근 바닥 플라스크에, 노파(상품명)12 2.373g, LMA 1.019g, 96% HEMA 33g 및 AIBN 10.5g의 혼합물을 충전하였다. 이 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반시키면서, 무수 질소를 사용하여 약 2 리터/분의 유체 속도로 30분 동안 반응 플라스크를 정화시켰다. 이어서, 동공 유리 스톱퍼를 콘덴서의 개구부 말단에 삽입하여 질소 유체 속도를 약 0.5 리터/분까지 감소시켰다. 상기 혼합물을 교반하면서 70℃까지 가열하고, 70℃에서 16 시간 동안 중합시켰다. 상당량의 전환이 이루어졌다.

상기 혼합물을 90℃까지 가열시키고, 동일 온도에서 1 시간 동안 방치하여 모든 잔류 AIBN를 일소시킨 다음, 다시 70℃로 냉각시켰다. 이어서, 질소 유입관을 제거하고, 상기 혼합물에 95% DBTDL 16.3g과 TMI 49.4g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 질소 유입관을 다시 장착시키고, 콘덴서의 동공 유리 스톱퍼를 제거한 후, 무수 질소를 사용하여 약 2 리터/분의 유체 속도로 30분 동안 반응 플라스크를 정화시켰다. 동공 유리 스톱퍼를 콘덴서의 개구부 말단에 재 삽입시켜서 유체 속도를 약 0.5 리터/분으로 감소시켰다. 상기 혼합물을 70℃에서 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 전환이 이루어졌다.

이어서, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 냉각된 혼합물은 육안으로 보이는 불용성 물질을 전혀 함유하지 않은 투명한 점성 액상이었다. 액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정된 결과 30.0%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_w$ 와  $M_n$ 은 각각 별도로 측정된 결과 각각 197,750 Da와 1.84이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 함유하는 LMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $LMA/HEMA-TMI$  (97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 (non-gel) 용가노즐을 제조하는데 적합하다.

#### 실시예 2(비교예)

콘덴서, 디지털 온도 조절기에 연결되어 있는 열전쌍, 무수 질소 공급원에 연결되어 있는 질소 유입관 및 마그네틱 교반기를 구비한 2000mL 3-목 둥근 바닥 플라스크에, 노파(상품명) 12 937.7g, BMA 322.5g, 96% HEMA 10.0g 및 AIBN 3.3g의 혼합물을 충전하였다. 이 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반시키면서, 무수 질소를 사용하여 약 1 리터/분의 유체 속도로 30분 동안 반응 플라스크를 정화시켰다. 이어서, 동공 유리 스톱퍼를 콘덴서의 개구부 말단에 삽입하여 질소 유체 속도를 약 0.5 리터/분까지 감소시켰다. 상기 혼합물을 교반하면서 70℃까지 가열하고, 이 70℃에서 16 시간 동안 중합시켰다. 상당량의 전환이 이루어졌다.

상기 혼합물을 90℃까지 가열시키고, 동일 온도에서 1 시간 동안 방치하여 모든 잔류 AIBN를 일소시킨 다음, 다시 70℃로 냉각시켰다. 이어서, 질소 유입관을 제거하고, 상기 혼합물에 95% DBTDL 5.16g과 TMI 15.6g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 질소 유입관을 다시 장착시키고, 콘덴서의 동공 유리 스톱퍼를 제거한 후, 무수 질소를 사용하여 약 1 리터/분의 유체 속도로 30분 동안 반응 플라스크를 정화시켰다. 동공 유리 스톱퍼를 콘덴서의 개구부 말단에 재 삽입시켜서 유체 속도를 약 0.5 리터/분으로 감소시켰다. 상기 혼합물을 70℃에서 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 전환이 이루어졌다.

이어서, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 냉각된 혼합물은 냉각하여 중합체의 불용성 덩어리(mass)를 침전시키고 곧 바로 상 분리시킨 결과, 흐리고 반투명한 액상이었다. 이 중합체상에 그라프팅 부위를 함유시키고자 하는 시도를 전혀 하지 않았다. 혼합물의 고형분 함량%는 측정하지 않았고, 마찬가지로 중합체 생성물의 분자량도 측정하지 않았다. 상기 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 함유하는 BMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $BMA/HEMA-TMI$  (97/3 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 용가노즐을 제조하는데 적합하다.

#### 실시예 3

실시예 1의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 2,560g, EHMA 849g, 96% HEMA 27g 및 AIBN 8.8g을 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70℃에서 16 시간 동안 반응시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 90℃로 1시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN를 일소시킨 다음, 70℃로 다시 냉각시켰다. 이어서, 이 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 13.6g과 TMI 41.1g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실시예 1의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70℃에서 약 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 육안으로 보이는 불용성인 물질을 전혀 함유하지 않은 투명한 점성 액상이었다.

상기 액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정된 결과 27.42%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_w$ 와  $M_n$ 은 각각 별도로 측정된 결과 각각 202,100 Da와 2.17이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 함유하는 EHMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $BMA/HEMA-TMI$  (97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 적합하다.

#### 실시예 4

이 실시예는 겔 용가노즐을 생산하는데 사용할 수 있는 고분자량 그라프트 안정화제에 관한 것이다. 또한, 이 실시예는 그라프트 안정화제의 분자량을 다양하게 하는 방법을 예시하고 있다. 그러한 방법들은 당업자들에게 공지되어 있으며, 개시제 농도, 온도 및 전체 반응 농도를 변화시키는 방법을 포함하는데, 이에 국한되는 것은 아니다. 실시예 2의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 2,910g, EHMA 353g, 96% HEMA 11g 및 AIBN 2.5g을 반응 플라스크내에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 64℃에서 16 시간 동안 반응시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 90℃로 1시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN를 일소시킨 다음, 70℃로 다시 냉각시켰다. 이어서, 이 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 5.6g과 TMI 17.1g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실시예 1의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70℃에서 약 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 육안으로 보이는 불용성 물질을 전혀 함유하지 않은 투명한 고점성 액상 시럽이었다.

상기 액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정된 결과 29.66%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_w$ 와  $M_n$ 은 각각 별도로 측정된 결과 각각 379,050 Da와 2.40이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 함유하는 EHMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $BMA/HEMA-TMI$  (97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데

적합하다.

#### 실시예 5(비교예)

입구가 좁은 8 온스(0.24 리터)짜리 유리병에, 노파 12.36.58g, LA 12.13g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g을 충전하였다. 이 유리병을 무수 질소를 사용하여 약 1.5 리터/분의 유체 속도로 1분 동안 정화시키고, 테플론 선에 의해 고정된 나사식 뚜껑을 사용하여 밀봉시켰다. 이 뚜껑은 전기 테이프(electrical tape)를 사용하여 적소에 고정시켰다. 이어서, 이 밀봉된 유리병을 메탈 케이지 어셈블리 안에 넣어, 아틀라스 룬더-오미터(Atlas Launder-Ometer; 아틀라스 일렉트릭 디바이스 컴퍼니(Atlas Electric Devices Company), 시카고 소재, 일리노이드)의 교반기 어셈블리상에 장착시켰다. 수조 온도를 70°C로 유지시키면서 교반 속도는 42 rpm으로 하여 상기 룬더-오미터를 작동시켰다. 상기 혼합물을 약 16-18 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 단량체에서 중합체로의 전환이 상당량 이루어졌다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다.

이어서, 유리병을 열고, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.19g과 TMI 0.59g을 연달아 첨가하였다. 이 유리병을 무수 질소를 사용하여 약 1.5 리터/분의 유체 속도로 1분 동안 정화시키고, 테플론 선에 의해 고정된 나사식 뚜껑을 사용하여 밀봉시켰다. 이 뚜껑은 전기 테이프를 사용하여 제위치에서 조여 잠그었다. 이어서, 이 밀봉된 유리병을 메탈 케이지 어셈블리 안에 넣어, 아틀라스 룬더-오미터의 교반기 어셈블리상에 장착시켰다. 수조 온도를 70°C로 유지시키면서 고정 교반 속도는 42 rpm으로 하여 상기 룬더-오미터를 작동시켰다. 상기 혼합물을 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 전환이 이루어졌다. 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 얇은 침전 층의 형태로 현저하게 상 분리된 중합체를 소량 함유하는 흐린 점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.12%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 204,500 Da와 2.385이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축색을 함유하는 LA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서 LA/HEMA-TMI(97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 6(비교예)

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12.36.58g, TBMA 12.13g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g을 반응 유리병에 혼합하였다. 상기 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다.

이 냉각된 혼합물은 두꺼운 침전 층의 형태로 현저하게 상 분리된 중합체를 다량 함유하는 흐리고 반투명한 정성 액상이었다. 이 중합체상에 그래프팅 부위를 합유시키고자 하는 시도를 전혀 하지 않았다. 혼합물의 고형분 함량%는 측정하지 않았고, 마찬가지로 중합체 생성물의 분자량도 측정하지 않았다. 상기 생성물은 TBMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서 TBMA/HEMA-TMI(97/3 중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 적합하지 않다.

#### 실시예 7

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12.36.58g, HMA 12.13g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g을 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.19g과 TMI 0.59g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 전환이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 침전 층의 형태로 현저하게 상 분리된 불용성 중합체를 적당량 함유하는 흐린 점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.20%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 148,800 Da와 1.650이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축색을 함유하는 HMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서 HMA/HEMA-TMI(97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 적합하다.

#### 실시예 8

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12.40.24g, HA 13.34g, 96% HEMA 0.43g 및 AIBN 0.138g을 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.213g과 TMI 0.646g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 전환이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 얇은 침전 층의 형태로 현저하게 상 분리된 불용성 중합체를 미량 함유하는 반투명한 저점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 25.49%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 94,145 Da와 1.700이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축색을 함유하는 HA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서 HA/HEMA-TMI(97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 적합하다.

#### 삼원공중합체 그래프트 안정화제의 제조:

#### 실시예 9(비교예)

실시예 1의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12.2.049g; 툴루엔 중 약 61.18%인 ODA 832g, ODMA 509g, 96% HEMA 33g 및 AIBN 10.5g의 혼합물을 반응 플라스크내에 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 16 시

간 동안 가열시켰다. 상기 혼합물을 90°C까지 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 다시 70°C로 냉각시켰다. 이어서, 상기 혼합물에 95% DBTDL 16.3g과 TMI 49.4g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실시예 1의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 라이트 엘로우의 투명한 점성 액상이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 33.31%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 175,141 Da와 4.27이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측쇄를 지닌 ODA, ODMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $ODA/ODMA/HEMA-TMI(48.4/48.5/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 비열 용가노를 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 10(비교예)

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 36.58g, LMA 9.09g, EHMA 3.03g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g을 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.19g과 TMI 0.59g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 얇은 침전 층의 형태로 현저하게 상 분리된 중합체를 전혀 함유하지 않은 투명한 저점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.5%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 167,250 Da와 2.06이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측쇄를 지닌 LMA, EHMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $LMA/EMA/HEMA-TMI(72.75/24.25/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 비열 용가노를 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 11(비교예)

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 36.58g, LMA 6.06g, EHMA 6.06g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g을 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.19g과 TMI 0.59g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 현저하게 상 분리된 중합체를 전혀 함유하지 않은 투명한 저점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.09%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 154,100 Da와 2.06이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측쇄를 지닌 LMA, EHMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $LMA/EMA/HEMA-TMI(48.5/48.5/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 비열 용가노를 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 12

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 36.58g, LMA 3.03g, EHMA 9.09g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g을 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.19g과 TMI 0.59g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 현저하게 상 분리된 중합체를 전혀 함유하지 않은 투명한 점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.5%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 199,800 Da와 1.88이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측쇄를 지닌 LMA, EHMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $LMA/EMA/HEMA-TMI(24.25/72.75/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 열 용가노를 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 13

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 37.28g, ODMA 12g, BA 4g, 96% HEMA 0.516g 및 AIBN 0.165g을 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.256g과 TMI 0.776g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 현저하게 상 분리된 중합체를 전혀 함유하지 않은 투명한 고점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 31.79%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 867,800 Da와 2.00이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측쇄를 지닌 ODMA, BA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $ODMA/BA/HEMA-TMI(72.75/24.25/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 열 용가노를

을 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 14

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 34.62g, 톨루엔 중에 60%인 ODA 6.67g, TBMA 12.00g, 96% HEMA 0.516g 및 AIBN 0.165g를 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.256g과 TMI 0.776g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 두꺼운 침전 층의 형태로 현저하게 상 분리된 중합체를 다량 함유하는 흐린 점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 33.28%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 126,100 Da와 2.00이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 지닌 ODA, TBMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $ODA/TBMA/HEMA-TMI(24.25/72.75/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 15

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 37.28g, LMA 4.00g, HMA 12.00g, 96% HEMA 0.516g 및 AIBN 0.165g를 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.256g과 TMI 0.776g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 현저하게 상 분리된 중합체를 전혀 함유하지 않은 투명한 점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 31.90%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 170,850 Da와 1.96이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 지닌 LMA, HMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $LMA/HMA/HEMA-TMI(72.75/24.25/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 16

실시예 5의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 36.58g, LA 6.06g, EHMA 6.06g, 96% HEMA 0.39g 및 AIBN 0.13g를 반응 유리병에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 70°C에서 16-18 시간 동안 중합시켰다. 이 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다. 이어서, 상기 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 0.19g과 TMI 0.59g을 연달아 첨가하였다. 실시예 5의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 4-6 시간 동안 중합시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 이 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 현저하게 상 분리된 중합체를 미량 함유하는 약간 흐린 점성 용액이었다.

액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.88%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 208,300 Da와 2.36이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 지닌 LA, EHMA 및 HEMA를 함유하는 삼원중합체로서, 본 명세서에서  $LA/EHMA/HEMA-TMI(48.5/48.5/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 겔 용가노즐을 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 다른 용매 시스템에서 그래프트 안정화제의 제조:

##### 실시예 17

이 실시예는 힐드브랜드 용해도 인자가 노파 12보다 낮은 용매에서 겔 용가노즐을 생산하는데 사용할 수 있는 그래프트 안정화제에 관한 것이다. 실시예 1의 방법과 장치를 사용하여, 노파 13 2,560g, EHMA 849g, 96% HEMA 27g 및 AIBN 8.8g을 반응 플라스크내에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 90°C에서 16 시간 동안 반응시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 70°C로 다시 냉각시켰다. 이어서, 이 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 13.6g과 TMI 41.1g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실시예 1의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 투명한 점성 액상이었다.

상기 액상 혼합물의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.8%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 168,400 Da와 2.10이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 축쇄를 함유하는 EHMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $EHMA/HEMA-TMI(97/3-4.7$  중량/중량%)로 표시되며, 노파 13에서 겔 용가노즐을 제조하는데 사용할 수 있다.

##### 실시예 18

이 실시예는 힐드브랜드 용해도 인자가 노파 12보다 큰 용매에서 겔 용가노즐을 생산하는데 사용할 수 있는 그래프트 안정화제에 관한 것이다. 실시예 1의 방법과 장치를 사용하여, 이소파(상품명) V 2,560g, EHMA 849g, 96% HEMA 27g 및 AIBN 8.8g을 반응 플라스크내에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 90°C에서 16 시간 동안 반응시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 90°C로 1 시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 일소시킨 다음, 70°C로 다시 냉각시켰다. 이어서, 이 냉각된 혼합물에 95% DBTDL 13.6g과 TMI 41.1g을 연달아 첨가

하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실시예 1의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 투명한 점성 액상이었다.

상기 액상 혼합물의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.3%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 151,100 Da와 1.850이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측색을 함유하는 EHMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $BMA/HEMA-TMI$ (97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 이소파(상품명) V에서 겔 용가노를 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 실시예 19

이 실시예는 힐드브랜드 용해도 인자가 노파 12보다 크고, 보다 극성인 방향족 용매를 소량 추가 함유하는 용매에서 겔 용가노를 생산하는데 사용할 수 있는 그라프트 안정화제에 관한 것이다. 실시예 1의 방법과 장치를 사용하여, 액솔 D80 2,560g, EHMA 849g, 96% HEMA 27g 및 AIBN 8.8g을 반응 플라스크내에 혼합하고, 이 형성된 혼합물을 90°C에서 16 시간 동안 반응시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 90°C로 1시간 동안 가열하여 모든 잔류 AIBN을 말소시킨 다음, 70°C로 다시 냉각시켰다. 이어서, 이 냉각된 혼합물에 95% DBTL 13.6g과 TMI 41.1g을 연달아 첨가하였다. 이 TMI는 반응 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반하면서 약 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실시예 1의 절차에 따라서, 상기 혼합물을 70°C에서 약 6 시간 동안 반응시켰는데, 이 시간에는 상당량의 반응이 이루어졌다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 이 냉각된 혼합물은 투명한 점성 액상이었다.

상기 액상 혼합물의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 26.89%이었다. 연이은 분자량의 측정은 전술한 GPC법을 사용하여 측정하였는데, 공중합체의  $M_n$ 과  $M_w/M_n$ 은 각각 별도로 측정한 결과 각각 165,100 Da와 1.840이었다. 이 생성물은 TMI의 랜덤한 측색을 함유하는 EHMA와 HEMA의 공중합체로서, 본 명세서에서  $BMA/HEMA-TMI$ (97/3-4.7 중량/중량%)로 표시되며, 액솔 D80에서 겔 용가노를 제조하는데 사용할 수 있다.

#### 용가노를 실시예:

용가노를 제조하기 위한 실시예에 있어서, 용가노를 코어를 함유하는 단량체의 총중량 대 용가노를 겔을 함유하는 그라프트 안정화제의 총중량의 비율이라는 용어로 각각 특정 용가노의 조성물을 요약하는 것이 간편할 것이다. 이러한 비율은 용가노의 코어/겔 비율을 의미한다. 또한, 각각 사용된 단량체의 중량을 비율화시켜서 겔과 코어를 부여함으로써 각각의 특정 용가노 조성물에 대한 상세한 사항들을 요약하는 것이 유용할 것이다. 예를 들면, ODA/ODMA/HEMA-TMI//MMA/EA (48.5/48.5/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표기한 용가노는 그라프트 안정화제 전구체의 총중량을 기준으로 하여 ODA 48.5 중량%, ODMA 48.5 중량% 및 HEMA 3.0 중량%로 이루어진 공중합체가 TMI 4.7 중량%로 이루어진 그라프트 부위에 공유 결합되어 있는 그라프트 안정화제 전구체를 함유하는 겔을 표시한 것이다. 이러한 그라프트 안정화제는 MMA 25중량%와 EA 75 중량%로 이루어진 용가노를 코어에 공유 결합되어 있다.

하기 표 3a 및 표 3b는, 본 발명자들이 전술한 실시예로부터 얻은 다양한 그라프트 안정화제를 사용하여 제조한 용가노의 조성물을 표로 작성한 것이다. 또한, 본 발명자들은 전술한 각각의 실시예에 대한 그라프트 안정화제 전구체와 분산제 액상 간의 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차 값을 표에 작성하였다. 추가로, 본 발명자들은 오가노 조성물이 비결(비교 실시예)과 겔 용가노 중 어느 것을 형성하는 지를 기재하였다. 하기 열거하는 실시예에서 명백히 설명된 바와 같이, 본 발명자들은 힐드브랜드 용해도 인자의 절대 차 크기에 의거하여 겔 용가노를 제조하는 방법을 발견하였다.

[표 3a]

실시예 번호	용가노 조성물 (중량/중량%)	분산제 액상	힐드브랜드 용해도 인자차 ( $ MPa^{1/2} $ )	물리적 형태
20 비교예	LMA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.54	불투명한 블
21	EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75 (코어 겔 비율 4/1)	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.67	불투명한 화
22	EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75 (코어 겔 비율 8/1)	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.67	불투명한 화 약한 겔
23 비교예	LA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.65	불투명한 화
24	HMA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.83	불투명한 화 강한 겔
25	HA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	3.00	불투명한 화 매우 강한

26 비교예	ODA/ODMA/HEMA-TMI// MMA/EA 48.5/48.5/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.49	불투명한 열
27 비교예	LMA/EHMA/HEMA-TMI// MMA/EA 72.75/24.25/3-4.7// 2/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.57	

[표 3b]

실시에 번호	올가노졸 조성물 (중량/중량%)	분산제 액상	월드브랜드 용해 도 인자차 ( $10^4 \text{ MPa}^{-1}$ )	물리적 형태
28 비교예	LMA/EHMA/HEMA-TMI// MMA/EA 48.5/48.5/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.60	불투명한 화이트 비젤 (초기)
29	LMA/EHMA/HEMA-TMI// MMA/EA 24.25/72.75/3-4.7// 25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.64	불투명한 화이트, 약한 젤(초기)
30	ODMA/BA/HEMA-TMI// MMA/EA 72.75/24.25/3-4.7// 25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.63	불투명한 화이트, 약한 젤(초기)
31	ODA/TBMA/HEMA-TMI// MMA/EA 24.25/72.75/3-4.7// 25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.77	불투명한 화이트, 강한 젤
32	LMA/HMA/HEMA-TMI//MMA/EA 24.25/72.75/3-4.7// 25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.76	불투명한 화이트, 중간 젤
33	LA/EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA 48.5/48.5/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 12	2.66	불투명한 화이트, 약한 젤
34	EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Norpar <sup>TM</sup> 13	2.73	불투명한 화이트, 중간 젤
35	EHMA/HEMA-TMI/MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Isopar <sup>TM</sup> V	2.55	불투명한 화이트, 약한 젤(초기)
36	EHMA/HEMA-TMI/MMA/EA 97/3-4.7//25/75	Exxsol <sup>TM</sup> D80	2.37	불투명한 화이트, 약한 젤

**공중합체 그래프트 안정화제에 의한 올가노졸의 실시예:**

**실시예 20(비교예)**

이 비교 실시예는 실시예 1의 그래프트 안정화제를 사용한 비젤 올가노졸의 제조를 예시하고 있다. 콘덴서, 디지털 온도 조절기에 연결되어 있는 열전쌍, 무수 질소 공급원에 연결되어 있는 질소 유입관 및 마그네틱 교반기를 구비한 5000mL 3-목, 둥근 바닥 플라스크에, 노파 12 2.981g, EA 210g, MMA 70g, 고형분 함량이 약 30.0%인 실시예 1의 그래프트 안정화제 혼합물 233.3g 및 AIBN 10.5g로 이루어진 혼합물을 충전하였다. 이 혼합물을 마그네틱 교반기로 교반시키면서, 무수 질소를 사용하여 약 2 리터/분의 유체 속도로 30분 동안 반응 플라스크를 정화시켰다. 이어서, 동공 유리 스톱퍼를 콘덴서의 개구부 말단에 삽입하여 질소 유체 속도를 약 0.5 리터/분까지 감소시켰다. 상기 혼합물을 교반하면서 70°C까지 가열하고, 70°C에서 16 시간 동안 중합시켰다. 상당량의 전환이 이루어졌다.

상기 냉각된 올가노졸에 n-헵탄 약 700g을 첨가하고, 이 형성된 혼합물로부터 드라이 아이스/아세톤 콘덴



서를 구비한 회전 증발기를 사용하여 온도 90℃와 진공 약 15 mmHg으로 작동시킴으로써 잔류 단량체를 제거하였다. 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각하여, 겔이 아닌 불투명한 블루 화이트 분산액을 얻었다.

이 비겔 올가노졸은 LMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 상기 비겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 11.68%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역동적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 94.6 nm이었다.

#### 실시예 21

이 실시예는 실시예 3의 그라프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시하고 있다. 실시예 20의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 2,851g, EA 253g, MMA 83g, 중합체 고형분 함량이 약 27.42%인 실시예 3의 그라프트 안정화제 혼합물 306g, 및 AIBN 6.3g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70℃까지 가열하여 16 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 20의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 4시간에 걸쳐 약한 겔을 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 겔 오가졸 분산액의 고형분 %는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정한 결과 12.8%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 194.7 nm이었다.

#### 실시예 22

이 실시예는 상기 실시예 21보다 급속한 자가 정착 칼라 액상의 칼라 토너를 제조하는데 유용한 겔 올가노졸을 예시하고 있다. 코어/겔의 비율이 8/1인 겔 올가노졸은 실시예 3의 그라프트 안정화제를 사용하여 제조하였다. 실시예 20의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 2,950g, EA 281g, MMA 93g, 중합체 고형분 함량이 약 27.42%인 실시예 3의 그라프트 안정화제 혼합물 170g, 및 AIBN 6.3g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70℃까지 가열하여 16 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 20의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 2시간에 걸쳐 약한 겔을 급속하게 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 급속하게 자가 정착하는 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 겔 오가졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정한 결과 12.70%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 228.9 nm이었다.

#### 실시예 23(비교예)

이 비교 실시예는 실시예 5의 그라프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 비겔 올가노졸의 제조를 예시하고 있다. 입구가 좁은 1/4 쿼터(0.946 리터)짜리 호박색 유리병에, 노파 12 243.09g, EA 21.26g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 26.12%인 실시예 5의 그라프트 안정화제 혼합물 27.57g, 및 AIBN 0.54g을 충전하였다. 무수 질소를 사용하여 약 1.5 리터/분의 유체 속도로 1분 동안 상기 유리병을 정화시키고, 테플론 선에 의해 고정된 나사식 뚜껑을 사용하여 밀봉시켰다. 이 뚜껑은 전기 테이프를 사용하여 적소에 고정시켰다. 이어서, 이 밀봉된 유리병을 메탈 케이스 어셈블리 안에 넣어, 아틀라스 콘더-오미터의 교반기 어셈블리상에 장착시켰다. 수조 온도를 70℃로 유지시키면서 교반 속도는 고정하여 상기 콘더-오미터를 작동시켰다. 이 혼합물을 70℃에서 약 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다.

상기 냉각된 올가노졸에 n-헵탄 약 60g을 첨가하고, 이 형성된 혼합물로부터 드라이 아이스/아세톤 콘덴서를 구비한 회전 증발기를 사용하여 온도 90℃와 진공 약 15 mmHg으로 작동시킴으로써 잔류 단량체를 제거하였다. 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각하여, 겔화되지 않은 불투명한 블루 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 비겔 올가노졸은 LMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 상기 비겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정한 결과 14.10%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역동적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 156.8 nm이었다.

#### 실시예 24

이 실시예는 실시예 7의 그라프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시하고 있다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 243.18g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 26.20%인 실시예 7의 그라프트 안정화제 혼합물 28.25g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70℃까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 1시간에 걸쳐 강한 겔을 급속하게 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 HMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 겔 오가졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정한 결과 13.18%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 205.8 nm이었다.

#### 실시예 25



이 실시예는 실시예 8의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/젤의 비율이 4/1인 겔 용가노졸의 제조를 예시하고 있다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 242.41g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 25.49%인 실시예 8로부터 얻은 그래프트 안정화제 혼합물 28.50g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 용가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 용가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 용가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 매우 강한 겔을 느리게 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 용가노졸은 HA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 용가노졸 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정 한 결과 12.08%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 용가노졸의 z-평균 직경이 336.7nm이었다.

#### 삼원중합체가 주성분인 용가노졸의 실시예:

##### 실시예 26(비교예)

이 비교 실시예는 실시예 9의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/젤의 비율이 4/1인 비겔 용가노졸의 제조를 예시하고 있다. 실시예 20의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 2,898g, EA 252g, MMA 84g, 중합체 고형분 함량이 약 32.31%인 실시예 9로부터 얻은 그래프트 안정화제 혼합물 260g, 및 AIBN 6.3g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 용가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 20의 방법을 사용하여, 상기 용가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 용가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 겔을 형성하지 않은 불투명한 옐로우 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 비겔 용가노졸은 ODA/ODMA/HEMA-TMI//MMA/EA(48.5/48.5/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 비겔 용가노졸 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정 한 결과 13.3%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 용가노졸의 z-평균 직경은 130.1 nm이었다.

##### 실시예 27(비교예)

이 비교 실시예는 실시예 10의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/젤의 비율이 4/1인 비겔 용가노졸의 제조를 예시하고 있다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 243.49g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 26.5%인 실시예 10으로부터 얻은 그래프트 안정화제 혼합물 27.17g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 용가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 용가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 용가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 겔을 형성하지 않은 불투명한 옐로우 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 비겔 용가노졸은 LMA/EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(72.75/24.25/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 비겔 용가노졸 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정 한 결과 13.78%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 용가노졸의 z-평균 직경은 129.5 nm이었다.

##### 실시예 28(비교예)

이 비교 실시예는 실시예 11의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/젤의 비율이 4/1인 비겔 용가노졸의 제조를 예시하고 있다. 실시예 20의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 243.87g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 26.88%인 실시예 11로부터 얻은 그래프트 안정화제 혼합물 26.79g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 용가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 용가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 용가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 겔을 형성하지 않지만 육안으로 보면 약한 겔을 형성하고 있는 불투명한 점성 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 비겔 용가노졸은 LMA/EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(48.5/48.5/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 비겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 비겔 용가노졸 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정 한 결과 14.29%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 용가노졸의 z-평균 직경은 168.2 nm이었다.

##### 실시예 29

이 실시예는 실시예 12의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/젤의 비율이 4/1인 겔 용가노졸의 제조를 예시한 것이다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 243.49g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 26.50%인 실시예 12의 그래프트 안정화제 혼합물 27.17g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 용가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 용가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 용가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 2 시간에 걸쳐 약한 겔을 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 용가노졸은 LMA/EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(24.25/72.75/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 용가노졸 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정 한 결과 15.02%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 용가노졸의 z-평균 직경은 127.4 nm이었다.

##### 실시예 30

이 실시예는 실시예 13의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/젤의 비율이 4/1인 겔 용가노졸의 제조를

예시한 것이다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 248.01g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 31.79%인 실시예 13의 그래프트 안정화제 혼합물 22.65g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 겔 상층의 흐린 상층액 상을 갖으면서 약한 겔을 느리게 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 ODMA/BA/HEMA-TMI//MMA/EA(72.75/24.25/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 임크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 12.11%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 170.1nm이었다.

#### 실시예 31

이 실시예는 실시예 14의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시한 것이다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 248.31g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 32.21%인 실시예 14의 그래프트 안정화제 혼합물 22.35g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 겔 상층에 흐린 상층액 상을 가지면서 약 1 시간에 걸쳐 강한 겔을 급속하게 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 ODA/TBMA/HEMA-TMI//MMA/EA(24.25/72.75/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 임크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 12.08%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 181.9 nm이었다.

#### 실시예 32

이 실시예는 실시예 15의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시한 것이다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 247.66g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 31.30%인 실시예 15의 그래프트 안정화제 혼합물 23g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 4 시간에 걸쳐 중간 겔을 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 LMA/HMA/HEMA-TMI//MMA/EA(24.25/72.75/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 임크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 12.29%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 182.5 nm이었다.

#### 실시예 33

이 실시예는 실시예 16의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시한 것이다. 실시예 23의 방법과 장치를 사용하여, 노파 12 243.87g, EA 21.60g, MMA 7.20g, 중합체 고형분 함량이 약 26.88%인 실시예 16으로부터 얻은 그래프트 안정화제 혼합물 26.79g, 및 AIBN 0.54g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16-18 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 23의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 4 시간에 걸쳐 약한 겔을 형성하는 불투명한 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 LA/HEMA/HEMA-TMI//MMA/EA(48.45/48.45/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 겔 임크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 12.89%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 209.6 nm이었다.

#### 다른 용매 시스템에서 제조되는 올가노졸의 실시예:

#### 실시예 34

이 실시예는 필드브랜드 용해도 인자가 노파 12보다 낮은 용매에서 실시예 17의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시한 것이다. 실시예 20의 방법과 장치를 사용하여, 노파 13 2,844g, EA 253g, MMA 83g, 중합체 고형분 함량이 약 26.8%인 실시예 17의 그래프트 안정화제 혼합물 313g, 및 AIBN 6.3g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70°C까지 가열하여 16 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노졸을 실온까지 냉각시켰다. 실시예 20의 방법을 사용하여, 상기 올가노졸로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노졸을 실온까지 냉각시켜서, 약 2 시간에 걸쳐 중간 겔을 급속하게 형성하는 불투명한 유동성 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노졸은 EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 노파 13에서 겔 임크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노졸 분산액의 고형분 함량%는 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 12.99%이었다. 연이은 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노졸의 z-평균 직경은 200.9 nm이었다.

#### 실시예 35

이 실시예는 필드브랜드 용해도 인자가 노파 12보다 큰 용매에서 실시예 18의 그래프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노졸의 제조를 예시한 것이다. 실시예 20의 방법과 장치를

사용하여, 미소파(상품명) V 2.838g, EA 253g, MMA 83g, 중합체 고형분 함량이 약 26.3%인 실시예 18의 그라프트 안정화제 혼합물 319g, 및 AIBN 6.3g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70℃까지 가열하여 16 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노를 실온까지 냉각시켰다. 실시예 20의 방법을 사용하여, 상기 올가노로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노를 실온까지 냉각시켜서, 약 15 시간에 걸쳐 약한 겔을 급속하게 형성하는 불투명한 유동성 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노는 EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 미소파(상품명) V에서 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 12.98%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노의 z-평균 직경은 184.7 nm이었다.

### 실시예 36

이 실시예는 힐드브랜드 용해도 인자가 노파 12보다 큰 용매에서 실시예 19의 그라프트 안정화제를 사용하여 코어/겔의 비율이 4/1인 겔 올가노를 제조를 예시한 것이다. 실시예 20의 방법과 장치를 사용하여, 엑솔 D80 2.845g, EA 253g, MMA 83g, 중합체 고형분 함량이 약 26.89%인 실시예 19의 그라프트 안정화제 혼합물 312g, 및 AIBN 6.3g을 반응 플라스크에서 혼합하였다. 이 형성된 혼합물을 70℃까지 가열하여 16 시간 동안 반응시키고, 이 때 형성된 올가노를 실온까지 냉각시켰다. 실시예 20의 방법을 사용하여, 상기 올가노로부터 잔류 단량체를 제거한 후, 남아 있는 올가노를 실온까지 냉각시켜서, 약 2 시간에 걸쳐 약한 겔을 급속하게 형성하는 불투명한 유동성 화이트 분산액을 생성시켰다.

이 겔 올가노는 EHMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75 중량/중량%)로 표시되며, 엑솔 D80에서 겔 잉크 제제를 제조하는데 사용할 수 있다. 이 겔 올가노 분산액의 고형분 함량은 전술한 적외선 건조 방법을 사용하여 측정된 결과 11.79%이었다. 연이는 평균 입자 크기의 측정은 전술한 역학적 광 산란법을 사용하여 측정하였는데, 올가노의 z-평균 직경은 238.7 nm이었다.

### 역상 토너 실시예

#### 실시예 37

이 실시예는 실시예 21에서 코어/겔의 비율을 4로 제조한 겔 올가노를 사용하여 올가노/안료의 비율이 6인 시안(cyan) 역상 토너의 제조를 예시하고 있다. 실시예 21의 올가노는 실버선 혼합기(Silverson mixer; 잉글랜드, 워터사이드 소재, 실버선 메카닉스 리미티드(Silverson Machines, Ltd.), 모델 L2R)를 사용하여 속력은 최저로 고정 작동시켜서 혼합하였다. 5분 동안 혼합시킨 후, 8온스 유리 병에 노파 12 중 고형분 함량이 약 12.8 (중량/중량%)인 균질화된 올가노 241g, 노파 12 52g, 피그먼트 블루 15:3(오하이오, 신시네티 소재, 선 케미컬 컴퍼니(Sun Chemical Company), C.I 74160:3의 #49-1282) 5g 및 6.16% 지르코늄 HEX-CEM 용액(오하이오, 클리브랜드 소재, OMG 케미컬 컴퍼니(OMG Chemical Company)) 2.09g을 함께 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 1.3mm 직경 포터스 유리 비드(뉴저지, 파실피니 소재, 포터스 인더스트리츠 인코포레이티드(Potters Industries, Inc.)) 390g과 함께 0.5 리터 수직 비드 분쇄기(일본, 도쿄 소재, 아이맥스 컴퍼니, 리미티드(Aimex Co., Ltd.), 모델 6TSG-1/4)에 충전하여 분쇄하였다. 이 분쇄기는 분쇄 챔버의 냉각 잭킷을 통해 냉각수를 순환시키지 않고 1.5 시간 동안 2,000 RPM으로 작동시켰다.

고형분 함량이 12(중량/중량%)인 토너 농축물의 일부를 약 1.0(중량/중량%)로 희석시켰다. 이 희석 토너 샘플을 전술한 시험 방법을 사용하여 측정된 결과, 하기의 특성을 나타내었다:

수 평균 입자 크기: 0.46  $\mu\text{m}$

벌크 전도도: 25 pC/Mhos/cm

자유 상 전도도(%): 5%

동적 이동도: 0.0274  $\mu\text{m-cm}/[\text{볼트-초}]$

제타 전압: 55mV

고형분 함량이 12(중량/중량%)인 토너 농축물의 일부를 또 약 2.5(중량/중량%)로 희석하였다. 작업 강도 토너(working strength toner)를 전술한 토너 도금 장치상에서 시험하였다. 반사 광학 밀도(ROD)는 450볼트 보다 큰 도금 전압에서 1.3 이상이었고, 2.5% 토너의 전하/ROD는 0.0536 마이크로-쿨롱/(cm<sup>2</sup>-ROD)이었다.

#### 실시예 38

이 실시예는 실시예 21에서 코어/겔의 비율을 4로 제조한 겔 올가노를 사용하여 올가노/안료의 비율이 5인 옐로우 역상 토너의 제조를 예시하고 있다. 실시예 21의 올가노는 실버선 혼합기(잉글랜드, 워터사이드 소재, 실버선 메카닉스 리미티드, 모델 L2R)를 사용하여 속력은 최저로 고정 작동시켜서 혼합하였다. 5분 동안 혼합시킨 후, 8온스 유리 병에 노파 12 중 고형분 함량이 약 12.8(중량/중량%)인 균질화된 올가노 234g, 노파 12 58g, 피그먼트 옐로우 83(오하이오, 신시네티 소재, 선 케미컬 컴퍼니, C.I 21108의 #275-0570) 6g 및 6.16% 지르코늄 HEX-CEM 용액(오하이오, 클리브랜드 소재, OMG 케미컬 컴퍼니) 1.46g을 함께 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 1.3mm 직경 포터스 유리 비드(뉴저지, 파실피니 소재, 포터스 인더스트리츠 인코포레이티드) 390g과 함께 0.5 리터 수직 비드 분쇄기(일본, 도쿄 소재, 아이맥스 컴퍼니, 리미티드, 모델 6TSG-1/4)에 충전하여 분쇄하였다. 이 분쇄기는 분쇄 챔버의 냉각 잭킷을 통해 냉각수를 순환시키지 않고 1.5 시간 동안 2,000 RPM으로 작동시켰다.

고형분 함량이 12(중량/중량%)인 토너 농축물의 일부를 약 1.0(중량/중량%)로 희석시켰다. 이 희석 토너 샘플을 전술한 시험 방법을 사용하여 측정된 결과, 하기의 특성을 나타내었다:

수 평균 입자 크기: 0.15  $\mu\text{m}$

벌크 전도도: 23 picoMhos/cm

자유 상 전도도(%): 20%

동적 이동도: 0.0468  $\mu\text{m-cm}/[\text{볼트-초}]$

제타 전압: 96mV

고형분 함량이 12(중량/중량)%인 토너 농축물의 일부를 또 약 2.5(중량/중량)%로 희석하였다. 작업 강도 토너를 전술한 토너 도금 장치상에서 시험하였다. 반사 광학 밀도(ROD)는 400볼트 보다 큰 도금 전압에서 1 이상이었으며, 2.5% 토너의 전하/ROD는 0.0636 마이크로-쿨롱/ $\text{cm}^2\text{-ROD}$ 이었다.

#### 실시예 39

이 실시예는 실시예 21에서 코어/셸의 비율을 4로 제한한 겔 용가노즐을 사용하여 용가노즐/안료의 비율이 6인 마젠타(magenta) 액상 토너의 제조를 예시하고 있다. 실시예 21의 용가노즐은 실버션 혼합기(잉글랜드, 워터사이드 소재, 실버션 메카닉스 리미티드, 모델 L2R)를 사용하여 속력은 최저로 고정 작동시켜서 혼합하였다. 5분 동안 혼합시킨 후, 8온스 유리 병에 노파 12중 고형분 함량이 약 12.8(중량/중량)%인 균질화된 용가노즐 241g, 노파 12 54g, 피그먼트 레드 81(오하이오, 신시네티 소재, 선 케미컬 컴퍼니, C.I 45160의 #221-0021) 5g 및 6.16% 지르코늄 HEX-CEM 용액(오하이오, 클리브랜드 소재, OMG 케미컬 컴퍼니) 0.25g을 함께 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 1.3mm 직경 포터스 유리 비드(뉴저지, 파실피니 소재, 포터스 인더스트리즈 인코오포레이티드) 390g과 함께 0.5 리터 수직 비드 분쇄기(일본, 도쿄 소재, 아이맥스 컴퍼니, 리미티드, 모델 6TSG-1/4)에 충전하여 분쇄하였다. 이 분쇄기는 분쇄 챔버의 냉각 잭킷을 통해 냉각수를 순환시키지 않고 1.5 시간 동안 2,000 RPM으로 작동시켰다.

고형분 함량이 12(중량/중량)%인 토너 농축물의 일부를 약 1.0(중량/중량)%로 희석시켰다. 이 희석 토너 샘플을 전술한 시험 방법을 사용하여 측정된 결과 하기의 특성을 나타내었다:

수 평균 입자 크기: 0.44  $\mu\text{m}$

벌크 전도도: 37 picoMhos/cm

자유 상 전도도(%): 15%

동적 이동도: 0.0469  $\mu\text{m-cm}/[\text{볼트-초}]$

제타 전압: 96mV

고형분 함량이 12(중량/중량)%인 토너 농축물의 일부를 또 약 2.5(중량/중량)%로 희석하였다. 작업 강도 토너를 전술한 토너 도금 장치상에서 시험하였다. 반사 광학 밀도(ROD)는 500 볼트보다 큰 도금 전압에서 1.3 이상이었으며, 2.5% 토너의 전하/ROD는 0.0386 마이크로-쿨롱/ $\text{cm}^2\text{-ROD}$ 이었다.

#### 실시예 40

이 실시예는 실시예 22에서 코어/셸의 비율을 8로 제한한 겔 용가노즐을 사용하여 용가노즐/안료의 비율이 6인 블랙 액상 토너의 바람직한 한 실시태양의 제조를 예시하고 있다. 실시예 22의 용가노즐은 실버션 혼합기(잉글랜드, 워터사이드 소재, 실버션 메카닉스 리미티드, 모델 L2R)를 사용하여 속력은 최저로 고정 작동시켜서 혼합하였다. 5분 동안 혼합시킨 후, 8온스 유리 병에 노파 12중 고형분 함량이 약 12.7(중량/중량)%인 균질화된 용가노즐 241g, 노파 12 49g, 모나크 120 카본 블랙(Monarch 120 carbon black; 마이너미, 빌레리카 소재, 카보트 코오포레이션(Cabot Corp.)) 5g 및 6.16% 지르코늄 HEX-CEM 용액(오하이오, 클리브랜드 소재, OMG 케미컬 컴퍼니) 3.34g을 함께 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 1.3mm 직경 포터스 유리 비드(뉴저지, 파실피니 소재, 포터스 인더스트리즈 인코오포레이티드) 390g과 함께 0.5 리터 수직 비드 분쇄기(일본, 도쿄 소재, 아이맥스 컴퍼니, 리미티드, 모델 6TSG-1/4)에 충전하여 분쇄하였다. 이 분쇄기는 분쇄 챔버의 냉각 잭킷을 통해 냉각수를 순환시키지 않고 1.5 시간 동안 2,000 RPM으로 작동시켰다.

고형분 함량이 12(중량/중량)%인 토너 농축물의 일부를 약 1.0(중량/중량)%로 희석시켰다. 이 희석 토너 샘플을 전술한 시험 방법을 사용하여 측정된 결과, 하기의 특성을 나타내었다:

수 평균 입자 크기: 0.28  $\mu\text{m}$

벌크 전도도: 47picoMhos/cm

자유 상 전도도(%): 2%

동적 이동도: 0.0563  $\mu\text{m-cm}/[\text{볼트-초}]$

제타 전압: 116mV

고형분 함량이 12(중량/중량)%인 토너 농축물의 일부를 또 약 2.5(중량/중량)%로 희석하였다. 작업 강도 토너를 전술한 토너 도금 장치상에서 시험하였다. 반사 광학 밀도(ROD)는 400볼트 보다 큰 도금 전압에서 1.3 이상이었으며, 2.5% 토너의 전하/ROD는 0.0600 마이크로-쿨롱/ $\text{cm}^2\text{-ROD}$ 이었다.

#### 실시예 41

이 실시예는 미리 성형된 고형분이 저 함량인 겔 용가노즐로부터 고형분이 고 함량인 용가노즐로의 제조를 예시하고 있다. 이러한 고형분이 고 함량인 용가노즐은 액상 함침 현상(liquid immersion developments)에서 토너 공급액으로 사용하기 적합한 고형분이 고 함량인 토너 농축액을 제조할 수 있다. 고형분 함량이 약 12.8%인 실시예 21의 겔 용가노즐 약 2,000g을 입구가 넓은 4 리터 짜리 폴리에틸렌 병에 교반 없이 보관하였다. 약 72 시간이 경과한 후, 상기 용가노즐은 하부 겔 상과 실질적으로 노파(상품

명) 12를 함유하고 있는 맑은 상청액을 주입하여 경사 분리시킨 후, 하부 겔 상의 샘플을 50mL 비이커를 사용하여 수취하였다. 이 농축된 겔 용가노졸 샘플의 고형분 함량(%)은 전술한 적외선 건조법을 사용하여 측정하였다. 겔 용가노졸의 고형분은 12.6%에서 41.6%로 증가하였다. 이 형성된 용가노졸 농축액은 42 (중량/중량)% 이상의 농축액으로서 겔 잉크의 바람직한 실시태양을 제조하는데 사용할 수 있다. 이러한 잉크 농축물은 희석 토너 분산액으로부터 액상 합침 현상을 공급액으로서 이용할 수 있다.

#### 실시예 42

본 실시예에는 미리 형성된 고형분이 저 함량인 겔 잉크로부터 고형분이 고 함량인 겔 잉크로의 제조를 예시하고 있다. 또한, 이 실시예에는 출발 잉크에 비해 이러한 겔 잉크 농축물의 자유 상 전도도를 추가 감소시키는 방법도 예시하고 있다. 이와 같이, 자유 상 전도도가 감소되고 고형분이 고 함량인 잉크는 액상 합침 현상에서 토너 공급액로서 매우 유용하다. 주안 MR 1822 원심분리기를 이용하여, 고형분 함량이 12%인 실시예 38의 옐로우 겔 잉크(자유 상 전도도(%)는 20%)를 약 35 g을 50 mL 짜리 원심분리 튜브에 옮겨 담은 후, 5°C에서 6000 rpm(6,110 상대 원심력)으로 5분 동안 원심분리시켰다. 상기 잉크는 하층의 착색된 겔 상과 실질적으로 노파(상품명) 12를 함유하는 투명한 상청액으로 분리되었다. 상기 투명한 상청액은 주위값에 경사분리하여, 하층에 있는 겔 상의 샘플을 수취하였다. 농축된 겔 토너의 상기 샘플의 고형분 함량(%)은 전술한 적외선 건조법을 이용하여 측정하였다. 상기 겔 토너 고형분 함량(%)은 12.0%에서 29.42%로 증가하였다. 상기 겔 토너 농축물에 노파 12 약 10g을 첨가하였다. 상기 겔 농축물은 마개를 닫은 원심분리 튜브를 진탕시킴으로써 혼합하였다. 농축된 겔 잉크는 첨가된 노파 12와 혼합시킬 때 용이하게 재분산되었다. 이 샘플은 주안 MR1822 원심분리기를 사용하여 5°C에서 6,000 rpm(6,110 상대 원심력)으로 1-2 시간 동안 원심분리시켰다. 이어서, 상청액을 주의 깊게 경사분리하여, 이 용액의 전도도를 사미언티피카 모델 627 전도도 측정기를 이용하여 측정하였다. 밝혀진 바에 의하면, 벌크 토너 전도도에 대한 자유 상 전도도/벌크 토너 전도도의 %는 약 10%이었고, 이것은 최초 액상 토너의 약 1/2이었다. 자유 상 전도도가 감소되어 생성된 잉크 농축물은 액상 합침 현상을 고형분이 고 함량인 공급액으로서 사용하는 데 특히 적합하다.

#### 일렉트로스테틱 인쇄용 액상 토너

하기 실시예에는 일렉트로스테틱 인쇄용 일렉트로스테틱 액상 토너의 제조를 예시하고 있다. 실시예 43 내지 45는 그라프트 안정화제의 제조를 예시하고, 실시예 46 내지 50은 겔 용가노졸의 제조를 예시하며, 실시예 51 내지 54는 일렉트로스테틱 액상 토너의 제조를 예시하고 있다. 각 일렉트로스테틱 토너는 3M 스카치프린트(상품명) 모델 9536 그래픽스 프린터[3M Scotchprint™ model 9536 Graphics Printer; 미국, 미니애폴리스, 세인트폴 소재, 3M에서 시판]에서 인쇄 시험을 수행하여 평가하였다. 이미지 특성은 하기 기본적인 4가지 요소에 의하여 판단하였다: (1) 그레타그(상품명) SPM 50 반사 광학 밀도 측정기(Gretag™ SPM 50 reflectance optical densitometer; 스위스, 레겐스도르프 소재, 그레타그 인스트루먼트 인코오포레이티드에서 시판)를 이용한 3M 스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체상에서의 토너 필름의 반사 광학 밀도; (2) 고온 적용법을 이용한 3M 스카치프린트 8602 전송 매체로부터 3M 스카치프린트(상품명) 8602 비닐 표지 필름으로의 이미지 전송 특성; (3) 3M 스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체상에서의 토너 접착성; 및 (4) 3M 스카치프린트(상품명) 8611 이미지 유전체 페이퍼(3M Scotchprint™ 8611 dielectric paper)상에서 인쇄된 얇은(<3 mm) 선의 토너 '변질'. 본 명세서에서 사용하고 있는 용어 '변질(bleed)'은 토너를 가한 후, 토너를 분산시킴으로써 불명료한 이미지를 발생시킨다는 것을 의미한다. 모든 이미지 전송은 0.45 m/분, 450 kPa의 압력 및 95°C의 온도에서 수행하였다. 전송 특성은 양 표면의 시각 검사에 의한 상대 등급 시험을 사용하고, 전송 매체상에 잔존하는 토너의 양을 계산함으로써 측정하였다. 토너 접착성은 인쇄기의 정전 라이트-헤드와 접촉하여 예상치 못하게 제거되는 이미지 면적의 백분율을 등급화함으로써 전송 매체상의 토너 층을 시각 검사하여 평가하였다. 응집 강도가 너무 크거나 너무 작은 토너 층은 전형적으로 불량한 접착성을 나타냈다. 예를 들어, 응집 강도가 너무 큰 토너 층은 연속적 필름으로서 전송 매체로부터 쉽게 제거될 수 있는 반면, 응집 강도가 너무 작은 토너 층은 분말과 유사하며, 전송 매체의 표면으로부터 쉽게 떨어져 나갈 수 있다.

하기 각각 실시예에서 할드브랜드 용해도 차를 계산해 본 결과,  $2.37 \text{ MPa}^{1/2}$  ( $16.97 \text{ MPa}^{1/2} - 14.60 \text{ MPa}^{1/2} = 2.37 \text{ MPa}^{1/2}$ )이었다.

#### 그라프트 안정화제의 제조

##### 실시예 43

이 그라프트 안정화제는, 노파 12 대신 이소파(상품명) 6를 사용한다는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하였다. 액상 혼합물의 고형분 함량(%)은 전술한 적외선 건조법으로 측정한 결과 28.12%이었다. 이어서, 중량 평균 분자량은 전술한 GPC법을 이용하여 측정한 결과, 공중합체의 Mw는 160,000 Da이었다.

##### 실시예 44

이 그라프트 안정화제는 HEMA 농도를 3%에서 4%로 증가시키고, EHMA 840 g 및 HEMA 36g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 43과 동일한 방법으로 제조하였다. 이 액상 혼합물의 고형분 함량(%)은 27.35%이었다.

##### 실시예 45

이 그라프트 안정화제는 HEMA 농도를 6%로 증가시키고, EHMA 823g 및 HEMA 55g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 43과 동일한 방법으로 제조하였다. 이 액상 혼합물의 고형분 함량(%)은 26.84%이었다.

#### 겔 용가노졸의 제조

#### 실시예 46(비교예)

코어/셸의 비율이 8/1인 비교 겔 올가노졸은 노파(상품명) 12 대신 이소파(상품명) 6 2.954g과, 실시예 3의 그라프트 안정화제 대신 실시예 43의 그라프트 안정화제 166g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 22와 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 액상 겔 올가노졸의 고형분 함량(%)은 13.2%이었고, z-평균 직경은 345.0nm이었다. 계산해 본 결과, Tg는 -1°C이고, MMA/EA의 비율은 1/30이었다. 이 특정 겔 올가노졸을 사용하여 제조한 토너는 라이트-헤드의 스크럼핑에 기인한 불량한 접착성을 나타내었다.

#### 실시예 47

코어/셸의 비율이 8/1인 겔 올가노졸은 MMA 196g과 EA 178g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 46과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 액상 겔 올가노졸의 고형분 함량(%)은 15.0%이었고, z-평균 직경은 283.6nm이었다. 계산해 본 결과, Tg는 +30°C이고, MMA/EA의 비율은 1.1/1이었다.

#### 실시예 48(비교예)

코어/셸의 비율이 8/1인 겔 올가노졸은 MMA 275g과 EA 98g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 46과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 액상 겔 올가노졸의 고형분 함량(%)은 9.5%이었고, z-평균 직경은 599.8nm이었다. 계산해 본 결과, Tg는 +60°C이고, MMA/EA의 비율은 2.8/1이었다. 이 특정 겔 올가노졸을 사용하여 제조한 토너는 필름이 형성되지 않아 발생하는 분말성 이미지에 기인한 불량한 접착성을 나타내었다.

#### 실시예 49

코어/셸의 비율이 4/1인 겔 올가노졸은 실시예 43의 안정화제 대신 실시예 44의 안정화제 307g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 47과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 액상 겔 올가노졸의 고형분 함량(%)은 13.3%이었고, z-평균 직경은 257.9nm이었다. 계산해 본 결과, Tg는 +30°C이고, MMA/EA의 비율은 1.1/1이었다.

#### 실시예 50

코어/셸의 비율이 4/1인 겔 올가노졸은 실시예 43의 안정화제 대신 실시예 45의 안정화제 313g을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 47과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 액상 겔 올가노졸의 고형분 함량(%)은 13.3%이었고, z-평균 직경은 236.9nm이었다. 계산해 본 결과, Tg는 +30°C이고, MMA/EA의 비율은 1.1/1이었다.

#### 일렉트로스테틱 액상 토너의 제조

##### 실시예 51(비교예)

실시예 47의 겔 올가노졸을 사용하여 올가노졸/안료의 비율이 6/1인 블랙 토너를 제조하였다. 상기 토너는, 겔 올가노졸[이소파(상품명) 6내의 고형분 함량이 15%임] 206g을 이소파(상품명) 6 87g, 모나크 120 카본 블랙 안료 5g 및 6.06% 지르코늄 HEX-CEM 용액 1.70g과 함께 혼합시킨다는 것을 제외하고는, 실시예 40과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 12% 토너 농축물의 일부를 약 1.0%로 희석시켜서, 하기 특성들을 측정하고, 하기와 같은 결과를 나타내었다.

평균 입자 직경: 0.25 $\mu$ m

벌크 전도도: 41 picoMhos/cm

자유 상 전도도(%): 3.3%

동적 이동도: 0.017  $\mu$ m-cm/[Volt-초]

제타 전압: 30mV

12% 토너 농축물의 일부를 약 2.5%로 희석시켜서, 스카치프린트(상품명) 9536 그래픽 인쇄기에 인쇄 시험하였는데, 하기와 같은 결과를 나타내었다:

광학 밀도: 1.46

토너 전송 특성: 양호

스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체에 대한 토너 접착성: 양호

토너 번짐성: 불량

##### 실시예 52

실시예 47의 겔 올가노졸을 사용하여 올가노졸/안료의 비율이 2/1인 블랙 토너를 제조하였다. 상기 토너는, 겔 올가노졸[이소파(상품명) 6내의 고형분 함량이 15%임] 160g을 이소파(상품명) 6 122g, 모나크 120 카본 블랙 안료 12g 및 6.06% 지르코늄 HEX-CEM 용액 5.94g과 함께 혼합시킨다는 것을 제외하고는, 실시예 40과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 12% 토너 농축물의 일부를 약 1.0%로 희석시켜서, 하기 특성들을 측정하고, 하기와 같은 결과를 나타내었다.

평균 입자 직경: 0.37 $\mu$ m

벌크 전도도: 20 picoMhos/cm

자유 상 전도도(%): 0.6%

동적 이동도: 0.017 $\mu$ m-cm/[Volt-초]

제타 전압: 31mV

12% 토너 농축물의 일부를 약 2.5%로 희석시켜서, 스카치프린트(상품명) 9536 그래픽 인쇄기에 인쇄 시험하였는데, 하기와 같은 결과를 나타내었다:

광학 밀도: 1.44

토너 전송 특성: 양호

스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체에 대한 토너 접착성: 양호

토너 번짐성: 양호

#### 실시에 53

실시에 49의 겔 오가노졸을 사용하여 올가노졸/안료의 비율이 2/1인 마젠타 토너를 제조하였다. 상기 토너는, 겔 올가노졸[이소파(상품명) 6LH의 고형분 함량이 13.3%임] 180g을 이소파(상품명) 6 88g, 피그먼트 레드 202[선패스트 마젠타(Sunfast Magent) 228-1215, 선 케미칼스 컴퍼니에서 시판, 신시내티 소재, 오히미오] 12g 및 6.20% 지르코늄 HEX-CEM 용액 19.35g과 함께 혼합시킨다는 것을 제외하고는, 실시예 40과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 12% 토너 농축물의 일부를 약 1.0%로 희석시켜서, 하기 특성들을 측정한 결과, 하기와 같은 결과를 나타내었다.

평균 입자 직경: 0.91 $\mu$ m

벌크 전도도: 7.9 pMhos/cm

자유 상 전도도(%): 1.0%

동적 이동도: 0.002  $\mu$ m-cm/[Volt-초]

제타 전압: 5mV

12% 토너 농축물의 일부를 약 2.5%로 희석시켜서, 스카치프린트(상품명) 9536 그래픽 인쇄기에 인쇄 시험하였는데, 하기와 같은 결과를 나타내었다:

광학 밀도: 1.24

토너 전송 특성: 양호

스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체에 대한 토너 접착성: 양호

토너 번짐성: 양호

#### 실시에 54

실시에 50의 겔 오가노졸을 사용하여 올가노졸/안료의 비율이 2/1인 마젠타 토너를 제조하였다. 상기 토너는, 겔 올가노졸[이소파(상품명) 6LH의 고형분 함량이 13.3%임] 180g을 이소파(상품명) 6 96g, 피그먼트 레드 202 12g 및 6.20% 지르코늄 HEX-CEM 용액 15.48g과 함께 혼합시킨다는 것을 제외하고는, 실시예 40과 동일한 방법으로 제조하였다. 형성된 12% 토너 농축물의 일부를 약 1.0%로 희석시켜서, 하기 특성들을 측정한 결과, 하기와 같은 결과를 나타내었다.

평균 입자 직경: 0.87 $\mu$ m

벌크 전도도: 6.7 pMhos/cm

자유 상 전도도(%): 0.7%

동적 이동도: 0.009  $\mu$ m-cm/[Volt-초]

제타 전압: 19mV

12% 토너 농축물의 일부를 약 2.5%로 희석시켜서, 스카치프린트(상품명) 9536 그래픽 인쇄기에 인쇄 시험하였는데, 하기와 같은 결과를 나타내었다:

광학 밀도: 1.22

토너 전송 특성: 양호

스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체에 대한 토너 접착성: 양호

토너 번짐성: 양호

하기 표 4는 Ig 및 올가노졸/안료의 비율을 조정함으로써 토너 접착성 및 토너 번짐성에서 실현된 개선점들을 요약한 것이다:

[표 4]

실시예 #	필드브랜드 용해도 인자 차 ( $10^4 \text{ MPa}^{-1/2}$ )	올가노졸의 $T_g$	올가노졸/ 안료 비율	토너 접착성	토너 번짐성
46 비교예	2.37	-1°C	-	불량 (스크래핑)	-
48 비교예	2.37	+60°C	-	불량 (분말)	-
51 비교예	2.37	+30°C	6/1	우수	불량
52	2.37	+30°C	2/1	우수	우수
53	2.37	+30°C	2/1	우수	우수
54	2.37	+30°C	2/1	우수	우수

상기 표 4에서 명백히 확인할 수 있는 바와 같이, 스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체에 대한 일렉트로 스테틱 토너의 접착성은 겔 올가노졸의  $T_g$ 를 -1°C 내지 +60°C 사이에서 조절함으로써 개선시킬 수 있었다. 그러나, 당업자가 한가지 유념해야 할 점은 토너 수용기의 표면 에너지를 변화시켜서 허용 가능한 유리 전이 온도의 범위를 확장할 수도 있다는 것이다. 예를 들어, 스카치프린트(상품명) 8611 이미지 유전체 페이퍼 또는 스카치프린트(상품명) 8602 전송 매체보다 더 높은 표면 에너지를 가진 박리 표면 상에서  $T_g$ 가 -1°C인 필름 형성 토너에서는 스크래핑을 전혀 관찰할 수 없었다.

또한, 상기 표 4에서 확인한 바와 같이, 스타치프린트(상품명) 8611 이미지 유전체 페이퍼 상에서 토너 번짐성의 개선은 겔 올가노졸/안료의 비율을 조정할 경우 겔 올가노졸/안료의 중량비를 약 2/1의 비율로 감소시킬 때 실현되었다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

(a) 지방족 탄화수소 담체 액상;

(b) 분자량이 50,000 Da 이상이고, 다분산도가 1.5 이하이며, 상기 담체 액상에 불용성인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 (공)중합체 입체적 안정화제를 포함하는 겔 올가노졸 분산액으로서,

상기 (공)중합체 입체적 안정화제 대 상기 열가소성 (공)중합체 코어의 중량비는 1/1 내지 1/150이고, 상기 (공)중합체 입체적 안정화제는 중합체 유기 화합물 또는 중합체 유기 화합물의 혼합물을 함유하며, 상기 공중합체 유기 화합물 또는 상기 중합체 유기 화합물의 혼합물과 상기 액상 담체 간의 필드브랜드 용해도 인자의 절대 차이가 2.5 내지 3.0  $\text{MPa}^{-1/2}$ 인 겔 올가노졸 분산액.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열가소성 (공)중합체의 유리 전이 온도가 25 내지 -10°C인 겔 올가노졸 분산액.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 1종 이상의 착색제를 더 포함하는 겔 올가노졸 분산액.

##### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 필드브랜드 용해도 인자의 절대 차이가 2.5 내지 3.0  $\text{MPa}^{-1/2}$ 인 겔 올가노졸 분산액.

##### 청구항 5

제4항에 있어서, 1종 이상의 착색제를 더 포함하는 겔 올가노졸 분산액.

##### 청구항 6

(a) 카우리 부탄올 값이 30 이하인 담체 액상;

(b) 1종 이상의 착색제;

(c) 전하 조정제; 및

(d) 분자량이 50,000 내지 750,000 Da이고, 다분산도가 1.50 이하이며, 상기 담체 액상에 불용성이고 유리 전이 온도가 25 내지 -10°C인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 (공)중합체 입체적 안정화제를 함유하는 겔 올가노졸을 포함하는 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 할라 토너로서,

상기 (공)중합체 입체적 안정화제 대 상기 열가소성 (공)중합체 코어의 중량비는 1/1 내지 1/150이고, 상기 (공)중합체 입체적 안정화제는 중합체 유기 화합물 또는 중합체 유기 화합물의 혼합물을 함유하며, 상기 공중합체 유기 화합물 또는 상기 중합체 유기 화합물의 혼합물과 상기 액상 담체 간의 필드브랜드 용



해도 인자의 절대 차가 2.5 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 월드브랜드 용해도 인자의 절대 차가 2.6 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 칼라 토너.

#### 청구항 8

하기 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 단계를 포함하여, 최종 수용기상에 이미지를 형성시키는 방법:

- (a) 광수용성 부재의 표면에 정전 전하를 갖는 광수용성 부재를 제공하는 단계;
- (b) 상기 표면을 방사원에 노출시켜서 상기 표면을 방전시킴으로써 잠복 이미지를 생성시키는 단계;
- (c) 제6항 기재의 일렉트로포토그래픽 액상 칼라 토너를 상기 광수용성 부재의 표면에 가하여 색조 이미지를 형성시키는 단계;
- (d) 선택적으로 상기 색조 이미지를 전송 매체상으로 전송시키는 단계; 및
- (e) 상기 색조 이미지를 최종 수용기에 전송시키는 단계.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 최종 수용기가 페이퍼인 방법.

#### 청구항 10

하기 (a), (b), (c) 및 (d)의 단계를 포함하여, 최종 수용기상에 이미지를 형성시키는 방법:

- (a) 유전체 부재를 제공하는 단계;
- (b) 정전 전하를 이미지 방식 패턴으로 상기 유전체 부재의 표면에 가하여 잠복 이미지를 생성시키는 단계;
- (c) 제6항 기재의 일렉트로포토그래픽 액상 칼라 토너를 상기 유전체 부재의 표면에 가하여 색조 이미지를 형성시키는 단계; 및
- (d) 선택적으로 상기 색조 이미지를 최종 수용기에 전송시키는 단계.

#### 청구항 11

고형분 함량이 큰 액상 칼라 잉크를 제조하는 방법으로서,

- (a) 담체 액상중의 겔 용가노졸의 분산액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 분산액에 1중 이상의 착색제를 첨가하는 단계;
- (c) 상기 분산액으로부터 상기 담체 액상 일부분을 상 분리하는 단계; 및
- (d) 상기 분산액으로부터 상기 담체 액상의 일부분을 제거하여 농축된 칼라 분산액을 형성시키는 단계를 포함하며,

상기 (a) 단계의 겔 용가노졸은 분자량이 50,000 내지 750,000 Da이고, 다분산도가 150이하이며, 상기 담체 액상에 불용성이고 유리 전이 온도가 25 내지 -10°C인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 (공)중합체 입체적 안정화제를 포함하고,

상기 (공)중합체 입체적 안정화제 대 상기 열가소성 (공)중합체 코어의 중량비는 1/1 내지 1/150이고, 상기 (공)중합체 입체적 안정화제는 중합체 유기 화합물 또는 중합체 유기 화합물의 혼합물을 함유하며, 상기 공중합체 유기 화합물 또는 상기 중합체 유기 화합물의 혼합물과 상기 액상 담체 간의 월드브랜드 용해도 인자의 절대 차가 2.5 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, (b)단계에서 상기 1중 이상의 착색제와 함께 전하 조정제도 첨가되는 방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, (b) 단계 후 및 (c) 단계 전에 상기 착색제와 상기 분산액을 분쇄시키는 (b-2) 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 월드브랜드 용해도 인자 절대 차가 2.5 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 방법.

#### 청구항 15

고형분 함량이 큰 액상 칼라 잉크를 제조하는 방법으로서,

- (a) 담체 액상중의 겔 용가노졸의 분산액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 분산액으로부터 상기 담체의 일부분을 상 분리시키는 단계;

- (c) 상기 분산액으로부터 상기 담체 액상의 일부분을 제거하여 농축된 분산액을 형성시키는 단계; 및
- (d) 상기 농축된 분산액에 1종 이상의 착색제를 첨가하여 착색된 농축액을 형성시키는 단계를 포함하며,
- 상기 (a) 단계의 겔 율가노졸은 분자량이 50,000 내지 750,000 Da이고, 다분산도가 150이하이며, 상기 담체 액상에 불용성이고 유리 전이 온도가 25 내지 -10℃인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 (공)중합체 입체적 안정화제를 포함하고,
- 상기 (공)중합체 입체적 안정화제 대 상기 열가소성 (공)중합체 코어의 중량비는 1/1 내지 1/150이고, 상기 (공)중합체 입체적 안정화제는 중합체 유기 화합물 또는 중합체 유기 화합물의 혼합물을 함유하며, 상기 공중합체 유기 화합물 또는 상기 중합체 유기 화합물의 혼합물과 상기 액상 담체 간의 헐드브랜드 용해도 인자의 절대 차가 2.5 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, (d)단계에서 상기 1종 이상의 착색제와 함께 전하 조정제도 첨가되는 방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, 헐드브랜드 용해도 인자 절대 차가 2.6 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 방법.

#### 청구항 18

제15항에 있어서, (d) 단계 후에 상기 착색된 농축액을 분쇄시키는 (e) 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제6항에 있어서, 시각 강화 첨가제를 더 포함하는 일렉트로포토그래픽 또는 일렉트로그래픽 액상 톤러 토너.

#### 청구항 20

(a) 카우리 부탄올 값이 30 이하인 담체 액상;

(b) 전하 조정제; 및

(c) 분자량이 50,000 내지 750,000 Da이고, 다분산도가 150이하이며, 상기 담체 액상에 불용성이고 유리 전이 온도가 25 내지 -10℃인 열가소성 (공)중합체 코어에 공유 결합되어 있는 (공)중합체 입체적 안정화제를 함유하는 겔 율가노졸을 포함하는 일렉트로스테틱 액상 톤러로서,

상기 (공)중합체 입체적 안정화제 대 상기 열가소성 (공)중합체 코어의 중량비는 1/1 내지 1/150이고, 상기 (공)중합체 입체적 안정화제는 중합체 유기 화합물 또는 중합체 유기 화합물의 혼합물을 함유하며, 상기 공중합체 유기 화합물 또는 상기 중합체 유기 화합물의 혼합물과 상기 액상 담체 간의 헐드브랜드 용해도 인자의 절대 차는 2.3 내지 3.0 MPa<sup>1/2</sup>인 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 톤러가 1종 이상의 착색제를 더 포함하는 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 겔 율가노졸 대 착색제의 중량비가 0.5/1 내지 8/1인 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 23

제21항에 있어서, 상기 겔 율가노졸 대 착색제의 중량비가 0.5/1 내지 6/1인 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 24

제21항에 있어서, 상기 겔 율가노졸 대 착색제의 중량비가 1/1 내지 3/1인 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 25

제20항에 있어서, 상기 톤러가 1종 이상의 시각 강화 첨가제를 더 포함하는 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 26

제21항에 있어서, 상기 톤러가 1종 이상의 시각 강화 첨가제를 더 포함하는 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 27

제21항에 있어서, 상기 코어의 유리 전이 온도가 25 내지 45℃인 일렉트로스테틱 액상 톤러.

#### 청구항 28

제26항에 있어서, 상기 코어의 유리 전이 온도가 25 내지 45℃인 일렉트로스테틱 액상 톤러.